JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 130

1 9 3 1

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b

---

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 130

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(April 1931)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und R. Hansen: Bestimmung der Äquivalentgewichte organischer Säuren in krystallisiertem Zustand 1

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden.

A. Heiduschka und R. Brüchner: Über das Vorkommen von Trigonellin im Guatemala-Kaffee . . 11

Jean Louis Gendre, Paris: Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung. Mit einer Figur . . . 23

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

K. H. Bauer und J. Stockhausen: Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfosäuren hochmolekularer Fettsäuren 35

P. Petrenko-Kritschenko: Über Thieles Theorie der Partialvalenzen. VI. Mitteilung. Über das Gesetz der Periodizität. (Bemerkungen zu der Arbeit von E Bergmann u. A. Frh. v. Christiani: Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung) 45

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy.

C. V. Gheorghiu: Die Einwirkung der Senföle auf Oxime. 2. Mitteilung 49

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy.

An. Obregia und C. V. Gheorghiu: Zur Kenntnis der Ketoxime und ihrer Carbanilidoderivate 71

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel).

Ernst Eigenberger: Das Auftreten von Peroxyd in Rohdioxan 75

Ew. Schwenk und Hans Waldmann: Zur Kenntnis des Flavanthrens 79

Viertes, fünftes und sechstes Heft

(Mai 1931)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

G. Wittig und W. Schulze: Zur Kenntnis der Chinitrole 81

Mitteilung ans dem Chemischen Institut der deutschen Universität Prag

Hans Waldmann: Über einige Derivate des Chinizarins 92

Aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen Butlerow-Institut zu Kasan.

A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure. (I. Mitteilung): Die Äthylester, ihre Darstellung und ihre Eigenschaften. Mit 2 Figuren 103

Mitteilung aus der anorg. Abtlg. des Chem. Instituts der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt, Martin Dewald und Otto Diepenbruck: Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide. Thionitrite. V. Mitteilung über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids 133

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und W. Nagel: Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit aromatischen Aldehyden. Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. VI. 147

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.

F. Adickes, W. Brunnert und O. Lücker: Über die Herstellung einiger Säureester 163

Siebentes, achtes und neuntes Heft

(Mai 1931)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Erwin Ott, Rudolf Schröter und Kurt Packendorff: Zur präparativen Darstellung des einfachen Ketens. Mit einer Figur im Text 177

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Arne Fredga: Spaltung der trans-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäure in die optisch aktiven Komponenten 180

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

K. Lauer: Die Anthrachinonsulfosäuren. I. bis VII. Mitteilung. Die Trennung, Identifizierung und quantitative Bestimmung der Anthrachinonsulfosäuren. Mit 30 Figuren 185

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart.

Ludmila Leder: Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure. „Kaudersche Tetrachloride“ 255

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Juni 1931)

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XIX. 2-Phenyl-chinolin-

Seite

4-carbonsäure-β-diäthylamino-äthylester und 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-β-diäthylamino-äthylester 289

Hanns John: Chinolinderivate, XX. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure 293

Hanns John: Chinolinderivate, XXI. 2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolin 304

Hanns John: Chinolinderivate, XXII. Abbau der 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-3-carbonsäure 314

Hanns John: Chinolinderivate, XXIII. 2-Phenyl-6-methoxy-4-halogen-chinoline 328

Hanns John: Chinolinderivate, XXIV. 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin 332

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Richard Schmidt: Über die Anlagerung von Phenylsenföl an Alphylhydrazine 342

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) 347

Autorenregister 349

Sachregister 353

Formelregister 362

LIBRARY
MAY 19 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 130 · HEFT 1 bis 3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im April 1931

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
P. Pfeiffer und R. Hansen: Bestimmung der Äquivalentgewichte organischer Säuren in krystallisiertem Zustand 1

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden
A. Heiduschka und R. Brüchner: Über das Vorkommen von Trigonellin im Guatemala-Kaffee 11

Jean Louis Gendre, Paris: Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung. Mit einer Figur 23

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig
K. H. Bauer und J. Stockhausen: Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfosäuren hochmolekularer Fettsäuren 35

P. Petrenko-Kritschenko: Über Thieles Theorie der Partialvalenzen. VI. Mitteilung. Über das Gesetz der Periodizität. (Bemerkungen zu der Arbeit von E. Bergmann u. A. Frh. v. Christiani: Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung) 45

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy
C. V. Gheorghiu: Die Einwirkung der Senföle auf Oxime. 2. Mitteilung 49

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy
An. Obregia und C. V. Gheorghiu: Zur Kenntnis der Ketoxime und ihrer Carbanilidoderivate 71

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)
Ernst Eigenberger: Das Auftreten von Peroxyd in Rohdioxan 75

Ew. Schwenk und Hans Waldmann: Zur Kenntnis des Flavanthrens 79

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Bestimmung der Äquivalentgewichte organischer Säuren in krystallisiertem Zustand

Von **P. Pfeiffer** und **R. Hansen**

(Eingegangen am 19. Februar 1931)

Als sich im Verlauf einer synthetischen Arbeit Schwierigkeiten bei der Titration einer alkaliempfindlichen Säure in wäßriger Lösung ergaben, tauchte der Gedanke auf, die Äquivalentbestimmung einfach dadurch zu erreichen, daß über die krystallisierte Säure trockenes Ammoniak geleitet und die Gewichtsvermehrung bestimmt wurde. Das Resultat war durchaus befriedigend, so daß es lohnend erschien, die Versuche weiter auszudehnen, um so vielleicht zu einer „Trockentitration" der Säuren zu kommen.

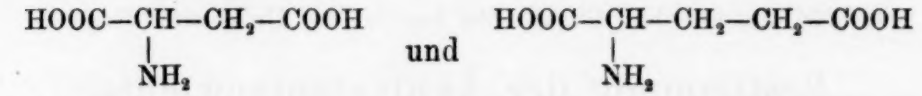
Von einfachen aliphatischen und aromatischen Säuren wurden Buttersäure, Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure und Phenylessigsäure näher untersucht. Alle vier Säuren addieren beim Überleiten von trockenem Ammoniak in etwa 1—2 Stunden[1]) glatt 1 Molekül NH_3; wird nach Erreichen der Gewichtskonstanz trockene Luft durch das Absorptionsröhrchen geschickt, so tritt höchstens ein ganz geringfügiger NH_3-Verlust ein. Ein gleiches Verhalten zeigten die Oxysäuren: Desoxycholsäure, Salicylsäure und m-Oxybenzoesäure. Nur p-Oxybenzoesäure nahm im NH_3-Strom $1^1/_2$ Moleküle NH_3 auf; doch ging beim Überleiten von trockener Luft der NH_3-Gehalt auf 1 Molekül zurück.

Eine normale NH_3-Aufnahme ergaben auch die aromatischen Aminosäuren: Anthranilsäure, m-Aminobenzoesäure und p-Aminobenzoesäure; stets wurde 1 Molekül Ammoniak addiert. Dagegen erwies sich Glykokoll, welches

[1]) Substanzmenge etwa 0,1—0,3 g.

ja kaum den Namen einer Säure verdient, als indifferent gegen Ammoniak.

Danach war zu erwarten, daß sich Asparaginsäure und Glutaminsäure



als Monocarbonsäuren verhalten würden. In der Tat nahmen sie nur je ein Molekül Ammoniak auf.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten der untersuchten Säuren (Temperatur 25°):

Salicylsäure . . .	$1{,}0\times10^{-3}$	Glutaminsäure . .	$4{,}1\times10^{-5}$
p-Nitrobenzoesäure .	$4{,}0\times10^{-4}$	p-Oxybenzoesäure .	$2{,}9\times10^{-5}$
Asparaginsäure . .	$1{,}4\times10^{-4}$	m-Aminobenzoesäure	$1{,}6\times10^{-5}$
m-Oxybenzoesäure .	$8{,}3\times10^{-5}$	Buttersäure . . .	$1{,}5\times10^{-5}$
Benzoesäure . . .	$6{,}6\times10^{-5}$	p-Aminobenzoesäure	$1{,}2\times10^{-5}$
Phenylessigsäure .	$5{,}3\times10^{-5}$	Anthranilsäure . .	$1{,}1\times10^{-5}$
	Glykokoll . . .	$3{,}4\times10^{-10}$	

läßt erkennen, daß zum mindesten alle diejenigen organischen Säuren, deren Dissoziationskonstante größer als 1×10^{-5} ist — und dazu gehören wohl die meisten Monocarbonsäuren, insoweit sie keine aliphatischen Aminogruppen enthalten — ganz glatt in krystallisiertem Zustand 1 Molekül Ammoniak addieren. Wie sich die Monocarbonsäuren verhalten, deren Dissoziationskonstanten zwischen der der Anthranilsäure und der des Glykokolls liegen, wurde noch nicht untersucht. Jedenfalls zeigen aber die Dicarbonsäuren, daß auch dann beide Carboxyle addieren, wenn die zweite Dissoziationskonstante (K_2) nur etwa $2-3\times10^{-6}$ beträgt.

So lagert Phthalsäure glatt zwei Moleküle Ammoniak an, obgleich die zweite Dissoziationskonstante dieser Säure nur $3{,}1\times10^{-6}$ ist. Dieser Säure stellt sich ganz die Terephthalsäure an die Seite.

Von den Dicarbonsäuren der Fettreihe gibt das erste Glied, die Oxalsäure, glatt ein Diammoniumsalz (K_2 = etwa 4×10^{-5}); auch die höheren Glieder der Reihe:

Azelainsäure	$HOOC-(CH_2)_7-COOH$	($K_2=2{,}4\times10^{-6}$)
Sebacinsäure	$HOOC-(CH_2)_8-COOH$	($K_2=2{,}5\times10^{-6}$)
Hexadekandicarbonsäure	$HOOC-(CH_2)_{16}-COOH$	(K_2= ?)

verhalten sich ganz normal. Dagegen fanden wir, daß die zwischen der Oxalsäure und der Azelainsäure liegenden Säuren außerordentlich langsam Ammoniak aufnehmen. So muß man über Malonsäure und Bernsteinsäure mehrere Wochen lang Ammoniak leiten, bis Gewichtskonstanz erzielt ist; bei der Glutarsäure dauert die NH_3-Anlagerung etwa 14 Tage, bei der Adipinsäure und der Pimelinsäure ist sie in 2 bis 3 Tagen beendet. Der schließlich erreichte Endzustand entspricht aber auch in diesen Fällen annähernd der Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak.

Worauf das eigenartige Verhalten der mittleren Glieder der aliphatischen Dicarbonsäuren zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen; die Werte für K_2 liegen hier zwischen $1{,}4—4{,}4 \times 10^{-6}$, also nicht anomal tief.

Vielleicht enthalten diese Dicarbonsäuren im krystallisierten Zustand keine freien Carboxyle, oder aber diese Gruppen sind krystallographisch so gelagert, daß sie von den Ammoniakmolekülen nur schwer erreicht werden können.

Von sonstigen Dicarbonsäuren haben wir noch das cis-trans-isomere Paar Maleinsäure und Fumarsäure näher untersucht. Diese beiden Säuren verhalten sich ganz verschieden gegen Ammoniak. Während die Fumarsäure ($K_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}$, $K_2 = 3 \times 10^{-5}$) ganz glatt in normaler Zeit in ihr Diammoniumsalz übergeht, gibt die Maleinsäure trotz siebentägigem Überleiten von Ammoniak nur ein Monoammoniumsalz. Vielleicht addiert die zweite Carboxylgruppe der Maleinsäure deshalb kein Ammoniak, weil ihre Dissoziationskonstante ($K_2 = 2{,}6 \times 10^{-7}$) anomal tief liegt.

Um zu prüfen, ob Estergruppen und Lactonreste von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck angegriffen werden, haben wir schließlich noch Sebacinsäuremonoäthylester und Phthalid mit Ammoniak behandelt. Sebacinsäuremonoäthylester nahm glatt ein Molekül Ammoniak auf, während sich Phthalid als indifferent gegen Ammoniak erwies. Soweit man aus zwei Beispielen schon einen Schluß ziehen kann, müssen wir also die Ester- und die Lactongruppierung als „ammoniakstabil" betrachten.[1])

[1]) Natürlich unter den von uns angewandten Bedingungen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen eignet sich also die „Ammoniakmethode“ sehr gut zur Äquivalentbestimmung aliphatischer und aromatischer Monocarbonsäuren und aromatischer Dicarbonsäuren. Hydroxylgruppen und aromatisch gebundene Aminogruppen stören das Verfahren nicht. Bei den mittleren Gliedern der aliphatischen Dicarbonsäuren verläuft die Ammoniakaddition so langsam, daß sie sich methodisch nicht verwerten läßt.

Man kann das Ammoniakverfahren sowohl mit 0,1—0,3 g Substanz wie auch mikrochemisch[1]) ausführen; es wird besonders dann großen Vorteil bieten, wenn die zu titrierende Säure sehr empfindlich gegen wäßriges Alkali ist oder nur in so geringer Menge zur Verfügung steht, daß es sich lohnt, sie in Form des NH_4-Salzes quantitativ zurückzugewinnen.

Experimenteller Teil

Versuchsanordnung. Die Substanz befand sich in einem U-Röhrchen von der Art, wie sie bei den CH-Bestimmungen verwandt werden. Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und vor dem Eintritt in das U-Röhrchen gut mit Natronkalk getrocknet; nach dem Durchgang durch das U-Röhrchen mußte das entweichende Ammoniak wiederum ein Natronkalkrohr passieren, so daß Feuchtigkeitseintritt in das U-Röhrchen ausgeschlossen war. Durch einen Tropfenzähler konnte die Schnelligkeit des Ammoniakstroms kontrolliert werden.

Über die vorher gut getrocknete Säure wurde nun so lange trockenes Ammoniak geleitet, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Das dauerte im allgemeinen 1—2 Stunden, gelegentlich auch 10—20 Minuten. In einigen Fällen, über die weiter oben berichtet worden ist, mußte der Ammoniakstrom mehrere Tage über die Substanz geleitet werden.

War Gewichtskonstanz erzielt, so wurde durch das Absorptionsgefäß so lange ein trockener Luftstrom geleitet, bis keine Gewichtsänderung mehr eintrat; der NH_3-Gehalt der Säure vor und nach dem Überleiten von Luft war im allgemeinen fast der gleiche.

---

[1]) Vgl. den experimentellen Teil der Arbeit.

Die bei den einzelnen Säuren unter „gefunden“ angeführten NH_3-Werte sind stets diejenigen prozentuellen NH_3-Zunahmen, die sich nach dem Überleiten von trockener Luft ergaben. Sie sind die eigentlichen „Titrationswerte“ der Säuren, also frei von Adsorptionsfehlern.

Bei der Auswertung der Versuchsresultate ist zu berücksichtigen, daß das Gewicht des U-Röhrchens verschieden ist, je nachdem ob es Luft oder Ammoniak enthält. Die angegebenen Zahlenwerte enthalten bereits die notwendigen Korrekturen.

a) Monocarbonsäuren

1. Buttersäure

0,3250 g Substanz nahmen 0,0624 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft fand keine Änderung des NH_3-Gehalts statt.

1 NH_3 Ber. NH_3 19,32 Gef. NH_3 19,20.

2. Benzoesäure

0,2106 g Substanz nahmen 0,0302 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Zunahme noch 0,0297 g.

1 NH_3 Ber. NH_3 13,94 Gef. NH_3 14,10.

3. p-Nitrobenzoesäure

0,1908 g Substanz nahmen 0,0192 g Ammoniak auf (Überleiten von trockener Luft).

1 NH_3 Ber. NH_3 10,18 Gef. NH_3 10,06.

4. Phenylessigsäure

0,1936 g Substanz nahmen 0,0231 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft keine Änderung der NH-Aufnahme.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,50 Gef. NH_3 11,93.

5. Sebacinsäure-monoäthylester

0,1603 g Substanz nahmen 0,0122 g Ammoniak auf (maximale Zunahme in 10 Minuten erreicht); nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Zunahme noch 0,0120 g.

1 NH_3 Ber. NH_3 7,39 Gef. NH_3 7,49.

b) Oxycarbonsäuren

6. Salicylsäure

0,1836 g Substanz nahmen 0,0240 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Ammoniakaufnahme noch 0,0228 g.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,32 Gef. NH_3 12,41

7. m-Oxybenzoesäure

0,1564 g Substanz nahmen 0,0195 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Aufnahme noch 0,0186 g.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,32 Gef. NH_3 11,89.

8. p-Oxybenzoesäure

0,1411 g Substanz nahmen 0,0261 g Ammoniak auf; das entspricht einer Gewichtsvermehrung von 18,50 %, während sich für $1^1/_2$ NH_3 18,48 % berechnen. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die NH_3-Aufnahme noch 0,0176 g (die Gewichtskonstanz stellte sich erst nach längerer Zeit ein).

1 NH_3 Ber. NH_3 12,32 Gef. NH_3 12,47.

9. Phthalid

Dieses Lacton addiert bei unserer Versuchsanordnung kein Ammoniak, der Lactonring wird also nicht gesprengt.

10. Desoxycholsäure

0,1441 g Substanz nahmen 0,0064 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der Ammoniakgehalt nicht.

1 NH_3 Ber. NH_3 4,33 Gef. NH_3 4,44.

c) Aminocarbonsäuren

11. Anthranilsäure

0,2368 g Substanz nahmen 0,0292 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Ammoniakaufnahme noch 0,0288 g.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,41 Gef. NH_3 12,16

12. m-Aminobenzoesäure

0,1184 g Substanz nahmen 0,0147 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft nahm der Ammoniakgehalt nicht ab.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,41 Gef. NH_3 12,42.

13. p-Aminobenzoesäure

0,1772 g Substanz nahmen 0,0219 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der Ammoniakgehalt nicht.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,41 Gef. NH_3 12,36.

14. Glykokoll

Glykokoll addiert bei unserer Versuchsanordnung kein Ammoniak.

15. Asparaginsäure

0,1786 g Substanz nahmen 0,0228 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der Ammoniakgehalt nicht.

1 NH_3 Ber. NH_3 12,78 Gef. NH_3 12,77.

16. d-Glutaminsäure

0,1439 g Substanz nahmen 0,0164 g Ammoniak auf; Versuchsdauer etwa 7 Tage. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Ammoniakaufnahme noch 0,0162 g.

1 NH_3 Ber. NH_3 11,56 Gef. NH_3 11,26.

d) Dicarbonsäuren

17. Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$ (o)

0,1214 g Substanz nahmen 0,0253 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH_3-Gehalt noch 0,0250 g.

2 NH_3 Ber. NH_3 20,48 Gef. NH_3 20,59.

18. Terephthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$ (p)

0,2520 g Substanz nahmen 0,0521 g Ammoniak auf; nach

dem Überleiten von trockener Luft betrug die NH_3-Aufnahme noch 0,0516 g.

$2NH_3$ Ber. NH_3 20,48 Gef. NH_3 20,47.

19. Oxalsäure, HOOC—COOH

0,2163 g wasserfreie Säure (Schmp. 189,5°) nahmen 0,0827 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die NH-Aufnahme noch 0,0824 g.

$2NH_3$ Ber. NH_3 37,78 Gef. NH_3 38,10.

20. Malonsäure, $HOOC-CH_2-COOH$

0,1943 g Substanz nahmen 0,0603 g Ammoniak auf (Versuchsdauer etwa 3 Wochen); beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der NH_3-Gehalt nicht.

$2NH_3$ Ber. NH_3 32,69 Gef. NH_3 31,04.

21. Bernsteinsäure, $HOOC-(CH_2)_2-COOH$

0,2916 g Substanz (getrocknet neben P_2O_5) nahmen im Verlaufe eine Monats 0,0825 g Ammoniak auf; maximale Zunahme also 28,29 %. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH_3-Gehalt noch 0,0739 g.

$2NH_3$ Ber. NH_3 28,81 Gef. NH_3 25,34.

Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß beim Überleiten von Ammoniak über Bernsteinsäure nur bernsteinsaures Ammonium und kein Succinimid entstanden war.

22. Glutarsäure, $HOOC-(CH_2)_3-COOH$

0,3456 g Substanz nahmen im Maximum 0,0739 g Ammoniak auf; Versuchsdauer stark 14 Tage. Gefunden wurde also eine Aufnahme von 21,38 % NH_3, während sich für $2NH_3$ 25,74 % berechnen.

23. Adipinsäure, $HOOC-(CH_2)_4-COOH$

0,1719 g Substanz nahmen 0,0391 g Ammoniak auf (Überleiten von trockener Luft). Versuchsdauer mehrere Tage.

$2NH_3$ Ber. NH_3 23,29 Gef. NH_3 22,75.

24. Pimelinsäure, $HOOC-(CH_2)_5-COOH$

0,1135 g Substanz nahmen innerhalb einiger Tage im Maximum 0,0238 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der NH_3-Gehalt nicht.

$2NH_3$ Ber. NH_3 21,25 Gef. NH_3 20,97.

25. Azelainsäure, $HOOC-(CH_2)_7-COOH$

0,1569 g Substanz nahmen in normaler Zeit bis zur Gewichtskonstanz 0,0297 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH_3-Gehalt noch 0,0283 g.

$2NH_3$ Ber. NH_3 18,08 Gef. NH_3 18,04.

Mikroanalyse. 12,300 mg Substanz zeigten nach dem Überleiten von Ammoniak und Luft eine Gewichtszunahme von 2,244 mg.

$2NH_3$ Ber. NH_3 18,08 Gef. NH_3 18,24.

26. Sebacinsäure, $HOOC-(CH_2)_8-COOH$

0,1687 g Substanz nahmen in normaler Zeit bis zur Gewichtskonstanz 0,0285 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH_3-Gehalt noch 0,0282 g.

$2NH_3$ Ber. NH_3 16,83 Gef. NH_3 16,72.

Mikroanalyse. 6,780 mg Substanz nahmen beim Überleiten von Ammoniak und Luft zu um 1,141 mg.

$2NH_3$ Ber. NH_3 16,83 Gef. NH_3 16,82.

27. Hexadekandicarbonsäure, $HOOC-(CH_2)_{16}-COOH$

0,1213 g Substanz zeigten beim Überleiten von Ammoniak und trockener Luft eine Gewichtszunahme von 0,0131 g. Die maximale NH_3-Aufnahme war schon in 15 Minuten erreicht.

$2NH_3$ Ber. NH_3 10,83 Gef. NH_3 10,80.

28. Maleinsäure, $HOOC-CH=CH-COOH$ (cis-Form)

0,2911 g Substanz nahmen im Maximum 0,0455 g Ammoniak auf; Versuchsdauer 7 Tage. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH_3-Gehalt noch 0,0438.

$1NH_3$ Ber. NH_3 14,66 Gef. NH_3 15,08.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß beim Überleiten von Ammoniak über Maleinsäure keine Nebenreaktionen (Bildung von Maleinsäureimid usw.) eintreten.

29. Fumarsäure, HOOC—CH=CH—COOH (trans-Form)

0,2999 g Substanz nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0882 g Ammoniak auf; Versuchsdauer normal. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Gewichtszunahme noch 0,0866 g.

$2NH_3$ Ber. NH_3 29,30 Gef. NH_3 28,87.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden

Über das Vorkommen von Trigonellin im Guatemala-Kaffee

Von **A. Heiduschka** und **R. Brüchner**

(Eingegangen am 19. Februar 1931)

In der Literatur finden sich mehrfach Arbeiten, welche die Isolierung des Trigonellins aus dem Kaffee behandeln, ohne daß die Verfasser jedoch Gelegenheit hatten, den erhaltenen Stoff unmittelbar mit synthetischem Trigonellin zu vergleichen; daher lag unsere Aufgabe wesentlich darin begründet, erstens das Trigonellin synthetisch darzustellen, und zweitens es aus dem Kaffee zu isolieren, und dann die beiden so erhaltenen Körper hinsichtlich ihrer Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Auf diese Weise mußte es möglich sein, unzweifelhaft festzustellen, ob die beiden bisher nur getrennt untersuchten Körper tatsächlich identisch sind. Nebenbei stellten wir uns noch die Aufgabe, die für die Darstellung des Trigonellins praktisch in Frage kommenden Methoden, soweit sie in der Literatur beschrieben werden, einer kritischen Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit zu unterziehen.

Unsere Kenntnis des Trigonellins geht auf das Jahr 1885 zurück, in dem Jahns[1]) das Trigonellin im Bockshornsamen, Trigonella foenum graecum, entdeckte. Auf Grund dieses Vorkommens erhielt das Alkaloid auch den Namen Trigonellin. Ein Jahr später wurde das Methylbetain der Nikotinsäure von Hantzsch[2]) synthetisch über Chinolinsäure und Nikotinsäure dargestellt und 1887 erkannte Jahns[3]) durch neuerliche Untersuchungen die Identität seines Stoffes mit dem von Hantzsch synthetisch erhaltenen. Seither wurde das Trigonellin in sehr

[1]) Ber. 18, 2521 (1885).
[2]) Ber. 19, 31 (1886).
[3]) Ber. 20, 2840 (1887).

vielen pflanzlichen Extrakten aufgefunden, im Samen der Erbse und des Hanfs, im Samen des Hafers, in den Samen von Pisum sativum, Canabis sativa und Canabis indica, weiter in den oberirdischen Teilen von Mirabilis jalapa und in den Stachysknollen. Auch als tierisches Stoffwechselprodukt erwies sich das Trigonellin durch die Entdeckung in Extrakten des Seeigels und die Tatsache, daß Nikotinsäure im Organismus des Hundes teils mit Glykokoll zu Nikotursäure zusammentritt, teils als Trigonellin ausgeschieden wird. Ganz allgemein zeigte sich, daß das Trigonellin in der Natur sehr weit verbreitet ist, wenn auch sein quantitatives Vorkommen in den meisten Fällen als geringfügig zu bezeichnen ist.

Erst verhältnismäßig spät wurde das Trigonellin im Kaffee entdeckt. Der erste Hinweis stammt von Pietro Palladino[1]), der 1894 ein zweites Alkaloid aus dem Kaffee isolierte, das er Coffearin nannte. Er gewann es durch Kochen des zerkleinerten Kaffees mit Kalkmilch und Fällung des so erhaltenen Extraktes mit Kaliumwismutjodid. Der Niederschlag wurde dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Er stellte die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_4$ für seinen Stoff auf, fand einen Schmelzpunkt von 140° und konstatierte Fällungen der wäßrigen Lösung des Alkaloids mit Kaliumwismutjodid (ziegelroter Niederschlag), Jodkaliumquecksilberjodid, Tannin und Goldchlorid, keine Fällung dagegen mit Pikrinsäure. Er gibt weiter an, der Stoff sei leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, krystallisiere in Nadeln und sei hygroskopisch. Den Schmelzpunkt des chlorwasserstoffsauren Salzes findet er bei 180°. Weitere Berichte von Palladino finden sich nicht, dagegen beschäftigen sich in der Folgezeit mehrere Arbeiten mit der Nachprüfung der Untersuchungsergebnisse Palladinos. Zunächst eine Arbeit von A. Hilger und A. Juckenack[2]), die die Anwesenheit eines derartigen Alkaloids im Kaffee verneinen. Sie erhielten aber andererseits aus geröstetem Kaffee nach Beseitigung des Coffeins eine Substanz, die mit Alkaloidreagenzien kräftige Fällungen ergab. Sie hielten das Produkt jedoch für stickstoffhaltige Röstprodukte.

[1]) Atti, R. Acad. dei Lincei Roma 3, I, 399.

[2]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel und ihre Beziehung zur Hygiene usw. 4, 49—50.

Dagegen bestätigt E. Graf[1]) im wesentlichen alle Angaben Palladinos. Er macht jedoch noch keine Andeutung über die vermutliche Konstitution des Alkaloids.

Erst durch die Arbeiten von Polstorff[2]) und Gorter[3]), die das Alkaloid aus Guatemala- bzw. Liberiakaffee auf verschiedenen Wegen isolierten, wird es äußerst wahrscheinlich, daß es sich hierbei um Trigonellin handelt und somit dieser Stoff ein normaler Bestandteil des Kaffees ist. Die Formel ermittelten sie zu $C_7H_7NO_2+H_2O$, das Molekulargewicht also nur halb so groß als bei Palladino. Der Schmelzpunkt wurde von Gorter bei 150° gefunden. Jahns dagegen gibt an, der Körper sei unzersetzt überhaupt nicht schmelzbar und verkohle beim Erhitzen auf 200° allmählich. Hantzsch endlich gibt für sein synthetisches, mit einem Mol Wasser krystallisierendes Alkaloid einen Schmelzpunkt von 130° bei raschem Erhitzen an, während es wasserfrei bei 218° unter Aufschäumen schmelzen soll. Eine Unstimmigkeit ergibt sich weiterhin in der Analyse der Goldsalze zwischen den Ergebnissen Gorters einerseits und Polstorffs und Jahns andererseits. Die letzteren beschreiben zwei Goldsalze: $C_7H_7NO_2.HCl.AuCl_3$, Schmelzpunkt 198° und $(C_7H_7NO_2)_4\,3HCl.3AuCl_3$, Schmp. 186° mit bzw. 41,27% und 27,15% Au. Gorter dagegen beschreibt ein Goldsalz mit 32,98% Au vom Schmp. 248—249°. Allerdings gibt Jahns noch an, daß anscheinend noch ein drittes Goldsalz möglich sei, wenn das salzsaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird. Sein Schmelzpunkt sei jedoch sehr unscharf.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse geht hervor, daß eine vollständige Übereinstimmung in den Eigenschaften des Trigonellins weder zwischen dem synthetischen und natürlichen, noch dem auf verschiedene Weise aus dem Kaffee isolierten Alkaloid erzielt wurde.

Auf Grund der vorliegenden Literatur wurde die Isolierung des Trigonellins aus Guatemala-Kaffee unter besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften des zu erwartenden Körpers in Angriff genommen.

[1]) Z. f. öffentl. Ch. **10**, 279—281.
[2]) Wallach-Festschrift S. 569—578.
[3]) Ann. Chem. **372**, 239 (1910).

Für die Extraktion kam in erster Linie verdünnte Schwefelsäure in Frage, die auch von Polstorff zu diesem Zweck angewandt wurde, da das Trigonellin in Wasser sehr leicht löslich ist und sich zudem mit Schwefelsäure zu sehr beständigen Salzen vereinigt. Sodann ist das Alkaloid gegen Säure und speziell gegen Schwefelsäure auch bei Siedetemperatur vollkommen beständig. Eine vorhergehende Behandlung des Kaffees mit Äther diente dazu, das Kaffeefett zu entfernen, da es bei der Weiterverarbeitung störend auftreten konnte, und es wünschenswert war, das Trigonellin von vornherein in möglichst reiner Form zu erhalten. Sodann diente diese Vorbehandlung mit Äther dazu, das Coffein bereits soweit wie möglich aus dem Kaffee herauszuschaffen. Bei diesem Verfahren waren Verluste an Trigonellin nicht zu befürchten, ebensowenig wie bei der nachfolgenden Behandlung mit Chloroform, da das Trigonellin in den genannten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Das Ausschütteln mit Chloroform diente dazu, eine quantitative Trennung des Coffeins und Trigonellins herbeizuführen. Mit Rücksicht darauf, daß eine möglichst große Angleichung der Versuchsbedingungen an die der vorhergehenden Arbeiten wünschenswert war, wurde als Fällungsmaterial Kaliumwismutjodid beibehalten.

Zum Vergleich wurde Trigonellin synthetisch hergestellt und zwar sowohl über die Nikotinsäure wie über die Chinolinsäure.[1]) Gleichzeitig wurden bei dieser Gelegenheit die zur Darstellung des Trigonellins geeigneten Methoden einer kritischen Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit hin unterworfen.

Es ergab sich, daß für die Darstellung der Chinolinsäure als des einen Ausgangsproduktes der Weg der Oxydation von Oxyanthrachinolinchinonderivaten[2]) der schnellste und hinsichtlich der Ausbeute der beste ist, daß aber der weitere Verlauf der Synthese nicht zu so guten Ausbeuten führt wie wenn man als Ausgangsmaterial die Nikotinsäure wählt, die ebenfalls in sehr guter Ausbeute aus Nikotin durch Oxydation erhalten wird.[3]) Diese Methode ist daher der ersteren unbedingt vorzuziehen.

---

[1]) Monatsh. 22, 365; Ber. 19, 31 (1886).
[2]) Ann. Chem. 276, 33 und 288, 254. [3]) Ann. Chem. 165, 331.

Das synthetisch hergestellte Trigonellin und das aus dem Kaffee isolierte wurden nun hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften miteinander verglichen.

Es ergab sich zunächst bezüglich des Verhaltens gegenüber den Alkaloidfällungsreagenzien vollkommene Übereinstimmung sowohl zwischen synthetischem und natürlichem Trigonellin als auch mit Rücksicht auf die früheren Untersuchungen. Bezüglich dieser Fällungsreaktionen ist noch zu bemerken, daß ihnen eine beweisende Bedeutung nur beizumessen ist nach vorhergehender gründlicher Reinigung der zu prüfenden Substanzen. Im anderen Falle können Eiweißkörper, Peptone und ähnliche Stoffe, die gleichfalls mit den meisten dieser Reagenzien Niederschläge erzeugen, Anlaß zu Irrtümern geben. Wie im praktischen Teile näher ausgeführt, gab der Kaffeextrakt nach dem Ausschütteln mit Chloroform mit Pikrinsäure eine gelblich-weiße Fällung, die das reine Alkaloid nicht liefert.

Entsprechend den Angaben von Palladino, Jahns und Gorter konnte ein scharfer Schmelzpunkt nicht konstatiert werden. Beide Präparate begannen sich bei 140° gelb und braun zu färben und verkohlten unter Aufblähen bei 180°. Das Schmelzen im eigenen Krystallwasser bei 130°, wie es Hantzsch beschreibt, wurde ebensowenig beobachtet als der von ihm angegebene Schmelzpunkt des entwässerten Alkaloids bei 218°.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren in Übereinstimmung mit den Angaben früherer Arbeiten.

Eine weitere Bestätigung, daß es sich bei dem aus dem Kaffee isolierten Körper tatsächlich um Trigonellin handelte, erhielten wir weiterhin durch die angestellten Abbauversuche. Nach Hantzsch[1]) gibt das synthetische Trigonellin beim Einkochen mit Barium- und Kaliumhydroxyd in wäßriger Lösung seinen Stickstoff in Form von Methylamin ab. Diese Angabe wurde bestätigt gefunden bei einem Versuch, der mit natürlichem Trigonellin angestellt wurde. Auch der Übergang in Nikotinsäure beim Erhitzen im Bombenrohr auf 260° mit überschüssiger Salzsäure trat entsprechend den Angaben Hantzschs ein. Auf Grund dieser Ergebnisse war es bereits in hohem

[1]) Ber. 19, 31 (1886).

Grade wahrscheinlich gemacht, daß der aus dem Kaffee isolierte Körper tatsächlich Trigonellin war.

Eine weitere Bestätigung wurde durch die Analyse erhalten. Dazu wurde nicht das freie Alkaloid verwendet, sondern dessen Salze mit Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, da diese nicht hygroskopisch und auch beständiger sind. Die Analyse der Salze des synthetischen sowohl wie des aus dem Kaffee isolierten Trigonellins ergab völlige Übereinstimmung der Resultate mit den auf Grund der Formel berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen.

Danach dürfte die Behauptung gerechtfertigt erscheinen, daß Trigonellin als zweites Alkaloid neben dem Coffein im Kaffee vorhanden ist. Für das quantitative Vorkommen konnte nur ein Mindestwert von 0,06 % errechnet werden, doch dürfte der wirkliche Wert nicht über 0,1 % liegen.

Experimenteller Teil

Die Isolierung des Trigonellins aus dem Kaffee

5 kg grüner Guatemala-Kaffee wurden bis auf eine Korngröße von etwa 1 mm gemahlen, um die nachfolgende Extraktion zu erleichtern, und dann in einem etwa 2 kg fassenden Extraktionsapparat nach dem Soxhletschen Prinzip mit Äther entfettet. Nach 12 Stunden war die Extraktion beendet. Der Extrakt bildete nach dem Abdampfen des Äthers ein stark gelb gefärbtes, unangenehm riechendes Öl von bitterem Geschmack.

Der vom Fett befreite Kaffeerückstand wurde sorgfältig an der Luft getrocknet und zeigte danach ein nahezu rein weißes Aussehen. Die getrocknete Masse wurde mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure durch 5 tägiges Stehen unter öfterem Umrühren ausgelaugt. Für diesen Zweck wurde ein Verhältnis von 10 Liter n/2-H_2SO_4 auf 2 kg entfetteten Kaffee als das günstigste für die nachfolgende Aufarbeitung ermittelt. Es wurde die Extraktlösung durch Filtrieren durch ein Leinwandtuch von dem Kaffeerückstand getrennt. Durch Abnutschen oder Filtrieren durch ein Faltenfilter ließ sich die Lösung nicht klar erhalten, da die Flüssigkeit anfänglich trübe durchlief und das Filter sich

dann bald durch die fein verteilten Schwebestoffe vollständig verstopfte. Die Flüssigkeit wurde daher ohne weiteres bis auf ein Volumen von etwa 1 Liter eingeengt. Dabei schieden sich schmierige, weißlich gefärbte Massen ab. Die konz. Lösung war nun, wenn auch schwierig, filtrierbar, und es resultierte eine intensiv dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die vollständig klar war und einen eigentümlich säuerlichen Geruch zeigte.

Darauf wurde die Extraktlösung zur Entfernung des Coffeins zehnmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dabei traten wiederum sehr starke Fällungen weißlich gefärbter Massen auf, die sich mit der Chloroformschicht zu Boden setzten und so von der darüber stehenden Extraktlösung getrennt werden konnten. Allerdings war bis zur völligen Klärung ein 4 bis 5 stündiges Stehen erforderlich. Nach beendetem Ausschütteln wurde die stark nach Chloroform riechende, trübe Lösung auf 70° erwärmt, um alles $CHCl_3$ zu entfernen. Sie wurde darauf vollkommen klar.

Nun wurde die Flüssigkeit bei 27° mit einer Lösung von Kaliumwismutjodid versetzt. Anfänglich löste sich der entstehende Niederschlag sofort wieder, auf weiteren Zusatz des Reagenz fiel ein ziegelroter Niederschlag in reichlicher Menge aus. Das Aussehen dieses Niederschlages war ganz analog dem später beschriebenen, mit synthetischem Trigonellin erhaltenen. Die erhaltenen Niederschläge wurden gesammelt und getrocknet.

Die getrockneten Niederschläge wurden in 1 Liter Wasser suspendiert mit fein gepulvertem Bariumcarbonat gekocht. Es trat eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein, und die rote Farbe des Kaliumwismutjodidniederschlages verschwand sehr bald. Nach zweistündigem Kochen war keine Veränderung in dem Reaktionsgemisch mehr zu erkennen. Die Lösung wurde etwas abgekühlt und von dem gelbbraunen Niederschlag abfiltriert. Die schwach gelbe, klare Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, worauf eine starke, weiße Fällung eintrat, die sich als Bariumsulfat erwies. Es wurde nun alles Barium als Sulfat ausgefällt, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Das schwach schwefelsaure Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der schwach gelb gefärbte Rückstand aus 96 prozent. Alkohol unter Anwendung

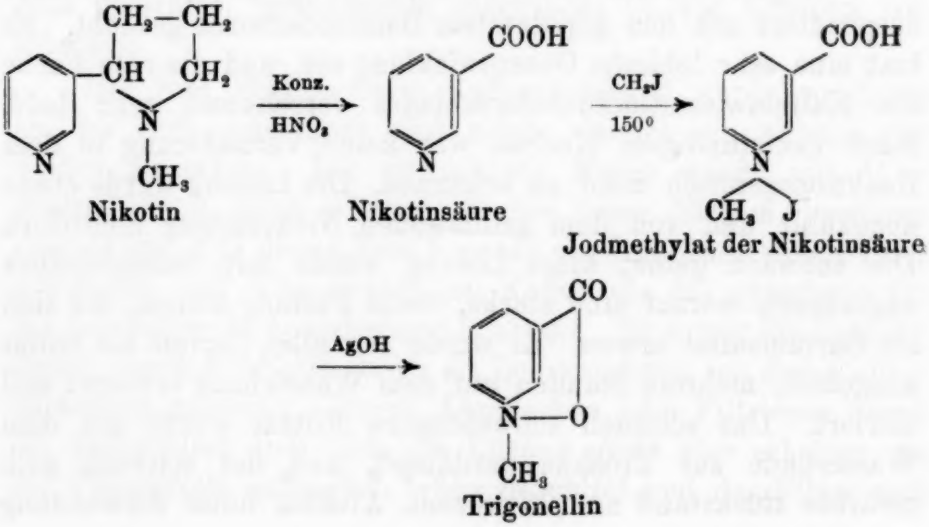
von Tierkohle mehrfach umkrystallisiert. Das schwefelsaure Salz wurde so rein weiß erhalten in Form weißer Blättchen, die verhältnismäßig leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol waren, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Chloroform und Äther. Die wäßrige Lösung reagierte sauer.

Die Ausbeute an schwefelsaurem Salz betrug 5,1 g, entsprechend 3,0 g freiem Alkaloid. Das entspricht also einem Gehalt von 0,06% Trigonellin in dem untersuchten Guatemala-Kaffee. Diese Zahl ist jedoch nur als untere Grenzzahl anzusehen, da das Trigonellin nicht vollständig aus der Extraktlösung gefällt wurde.

Der größte Teil des erhaltenen Sulfates wurde in das freie Alkaloid überführt durch Behandeln der wäßrigen Lösung des Sulfates mit Bariumhydroxyd und für die unten beschriebenen Abbauversuche zur weiteren Identifizierung verwendet.

Darstellung von Trigonellin aus Nikotin

Für die Darstellung des synthetischen Trigonellins erwies sich, wie erwähnt, der Weg über die Nikotinsäure als der beste. Als Ausgangsprodukt für diese Synthese diente Nikotin, das mit konz. Salpetersäure zu Nikotinsäure oxydiert wurde. Diese Säure wurde durch Behandeln mit Jodmethyl im Bombenrohr bei 150° in das Jodmethylat der Nikotinsäure übergeführt und durch Schütteln der wäßrigen Lösung dieses Stoffes mit Silberoxyd das Trigonellin erhalten:



Nikotin — Nikotinsäure — Jodmethylat der Nikotinsäure

Trigonellin

Betreffs Einzelheiten der Ausführung sei auf die Arbeiten von Weidel[1]) und Meyer[2]) verwiesen.

Vergleich des aus dem Kaffee isolierten Alkaloids mit dem synthetischen Alkaloid

Nachdem auf diese Weise synthetisches Trigonellin in ausreichender Menge gewonnen worden war, erwuchs nunmehr noch die Aufgabe, das synthetische mit dem aus dem Kaffee gewonnenen Trigonellin zu vergleichen und die Identität beider Stoffe festzustellen.

Zunächst wurde das Verhalten gegen die Alkaloidfällungsreagenzien untersucht, von denen folgende zur Anwendung kamen:

1. Pikrinsäure, gesättigte Lösung.
2. Jodjodkalium (Bouchardats Reagenz), eine Lösung von 5 Teilen Jod und 10 Teilen Jodkalium in 100 Teilen Wasser.
3. Kaliummercurijodidlösung, eine Lösung von HgJ_2 in KJ-Lösung.
4. Kaliumwismutjodid (Dragendorffs Reagens), bezogen in fester Form von Merck, 50 g gelöst in 250 ccm Wasser.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate dieser Fällungsreaktionen zusammengestellt. Erwähnt sei, daß zum Vergleich außer den beiden Trigonellinarten auch der Kaffee-Extrakt nach dem Ausschütteln mit Chloroform mit den obigen Reagenzien geprüft wurde. Es ergaben sich dabei einige Unterschiede in den Reaktionen des Kaffeextraktes und der gereinigten Alkaloidpräparate, die jedoch auf die Anwesenheit von Eiweißstoffen in dem Extrakt zurückzuführen sind, denn die Reaktionen der beiden gereinigten Alkaloidpräparate zeigten vollkommene Übereinstimmung.

Die mit den reinen Alkaloiden erhaltenen Niederschläge gingen alle, nachdem sie zunächst amorph ausgefallen waren, in kurzer Zeit in krystallinische Form über.

---

[1]) Ann. Chem. **165**, 331.
[2]) Monatsh. **24**, 200.

Name des Reagens	Synthetisches Trigonellin	Kaffeextrakt nach dem Ausschütteln mit $CHCl_3$	Natürliches Trigonellin
Pikrinsäure	keine Fällung	hellgelbe, geringe Fällung	keine Fällung
Kalium-mercurijodid	gelblich-weiße Fällung in saurer Lösung	weiße, sehr schwach gelbliche Fällung	gelblich-weiße Fällung in saurer Lösung
Jodjodkalium	kaffeebrauner Niederschlag in saurer Lösung	gelbbraune Fällung	kaffeebraune Fällung in saurer Lösung
Kalium-wismutjodid	ziegelroter Niederschlag	ziegelroter Niederschlag	ziegelroter Niederschlag

Beide Präparate gaben weiterhin mit $FeCl_3$ eine rötliche Färbung. Auf Zusatz von KOH und nach Erwärmen tritt Gelb- und Braunfärbung auf.

Der Schmelzpunkt war bei beiden Trigonellinarten sehr unscharf. Ein eigentlicher Schmelzpunkt konnte überhaupt nicht konstatiert werden. Bei 140° begann das Trigonellin sich gelb und braun zu färben und bei etwa 180° trat starke Kohlung ein, wobei die Substanz sich in eine zähe, schmierige Masse unter Aufblähen verwandelte. Beide Präparate verhielten sich analog.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel war ganz übereinstimmend. Das Trigonellin ist leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

Die Analyse der Salze des Trigonellins ergab gute Übereinstimmung mit den nach den entsprechenden Formeln berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen.

	Synthetisches Trigonellin aus Nikotinsäure	Trigonellin aus Guatemala-Kaffee
Gefunden I	20,60 % Cl	8,80 % S
Gefunden II	20,51 % Cl	8,67 % S
Berechnet	20,43 % Cl	8,61 % S

Die von synthetischem Trigonellin ausgeführte Mikrostickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Gef. N 10,33 Ber. N 10,24

Abbauversuche

Es wurden weiterhin mit dem in größerer Menge zur Verfügung stehenden Trigonellin aus Kaffee noch zwei Abbauversuche vorgenommen, die von Hantzsch mit synthetischem Trigonellin ausgeführt worden sind, um die Konstitution des Alkaloids zu erweisen. Dieselben gaben uns eine weitere Bestätigung dafür, daß es sich bei dem vorliegenden Körper tatsächlich um Trigonellin handelte.

Abbau zu Methylamin durch Kochen mit Kalilauge

In einem Destillierkolben von 100 ccm befand sich eine Lösung von 2 g des freien Alkaloids in 20 ccm Wasser. Diese Lösung wurde mit dem gleichen Volumen 30 prozent. Kalilauge versetzt. Der Kolben wurde hierauf mit einem absteigenden Kühler verbunden und dieser wiederum an seinem Ende mit einem Vorstoß, der in verdünnte Salzsäure tauchte. Die Lösung des Alkaloids wurde nun durch Abdestillieren des Wassers langsam konzentriert. Es trat sehr bald Gelb- und dann Braunfärbung auf, die sich mit steigender Konzentration immer mehr verstärkte. Nachdem etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert waren, wurde der Versuch unterbrochen und die vorgelegte, verdünnte Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft. Es blieb ein salzartiger Rückstand zurück, der im Trockenschrank bei 100° getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Menge des erhaltenen Stoffes: 0,3 g.

Eine kleine Probe der Substanz wurde in einem kleinen Reagenzglase mit Kalilauge versetzt und schwach erwärmt. Es trat ein ammoniakartiger Geruch auf und das sich entwickelnde Gas brannte an der Öffnung des Reagenzglases mit nicht leuchtender Flamme. Diese Reaktion deutete auf Methylamin. Um jedoch eine schärfere Kontrolle zu haben, wurde der noch vorhandene Rest dazu benutzt, eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl auszuführen.

Ergebnis der Kjeldahl-Stickstoffbestimmung:

Gef. N 45,02 Ber. N 45,12

Aus dem Ergebnis der Analyse geht hervor, daß es sich bei der erhaltenen Substanz um Methylamin handelte. Beim Erhitzen mit KOH wurde also der Stickstoff des aus dem Kaffee isolierten Produktes in Form von Methylamin abgespalten. Das Gleiche hat Hantzsch[1]) bei synthetischem Trigonellin festgestellt.

Erhitzen von Trigonellin mit HCl, Übergang in Nikotinsäure

Ein weiterer Abbauversuch, der für das Trigonellin als Pyridin- und speziell als Nikotinsäurederivat sehr charakteristisch ist, ist der Abbau zu Nikotinsäure durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure im Einschlußrohr. Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

0,5 g Trigonellin wurden mit 10 g konz. Salzsäure im Bombenrohr 24 Stunden lang auf 265° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Der gelblich gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgespült und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Kaliumcarbonat genau neutralisiert und mit Kupferacetat bei 70° gefällt. Es trat der charakteristische, schön blaugrün gefärbte Niederschlag des Kupfersalzes der Nikotinsäure auf. Der Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Bleisulfid filtrierte klare Lösung wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und die erhaltenen Krystalle nach dem Filtrieren bei 100° getrocknet.

Der erhaltene Körper bildete die feinen, weißen Nadeln der Nikotinsäure, der Schmelzpunkt lag bei 229°.

Damit war durch die beiden beschriebenen Abbauversuche ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß das aus dem Kaffee isolierte Alkaloid Trigonellin ist, und es kann als erwiesen gelten, daß dieses Alkaloid im Guatemala-Kaffee in einer Menge von mindestens 0,06 % vorkommt.

---

[1]) Ber. **19**, 31 (1886).

Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung

Von **Jean Louis Gendre**, Paris

Mit einer Figur

(Eingegangen am 2. März 1931)

Wenn man die Entwicklung der verschiedenen Verfahren zur Alkoholentwässerung auf azeotropischem Wege einer kritischen Betrachtung unterzieht, so wird man finden, daß sehr oft die Bedeutung der wasserentziehenden Mittel für die verschiedenen Verfahren unterschätzt worden ist. In dem Bestreben, Verfahren und Apparatur zu vervollkommnen, wird zu häufig übersehen, daß die Eigenschaften des im Einzelfalle angewendeten Entziehungsmittels für das ganze Verfahren und für die Apparatur maßgebend sind, daß die Apparatur also dem Entziehungsmittel angepaßt werden muß.

Man hat z. B. ausführlich die besonderen Vorzüge der Entwässerung unter Überdruck gegenüber der Entwässerung unter atmosphärischem Druck beschrieben. Hierbei wurden Ergebnisse gegenübergestellt, die unter Verwendung von Benzol als Entziehungsmittel gefunden worden waren. Es wird aber später gezeigt werden, daß Benzol für sich allein als Entziehungsmittel für den großtechnischen kontinuierlichen Betrieb nicht in Frage kommen kann. Zum mindesten muß man dann die geringe Dekantierungsfähigkeit des Benzols durch Zusätze von Wasser oder anderen Flüssigkeiten ausgleichen.

Methode von Young[1])

Der Vater des azeotropischen Verfahrens, Young, hatte bei seiner nicht kontinuierlichen Arbeitsweise, die eigentlich

[1]) D.R.P. 142502 vom 25. 6. 1903.

mehr ein Verfahren für das Laboratorium als für die Industrie darstellt, Benzol vortrefflich verwenden können.

Nach dem Verfahren von Young entfernt man zunächst aus dem Branntwein sämtliches Wasser durch Benzol in Form eines azeotropischen Gemisches und erhält als Rückstand den absoluten Alkohol. Man wird hier ein Entziehungsmittel wählen, das möglichst viel Wasser entfernt; weitergehende Ansprüche braucht bei diesem nicht kontinuierlichen Verfahren das Entziehungsmittel nicht zu erfüllen.

Kubierschky[1]) und das kontinuierliche Verfahren

Vor Kubierschky hatte es niemand versucht, das Verfahren, dessen Grundsätze Young angegeben hatte, kontinuierlich zu machen. Kubierschky ist der erste gewesen, der darauf ausging, einen Apparat zu konstruieren, der den Fabrikationsgang kontinuierlich gestalten sollte. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens ging er von der Tatsache aus, daß die ternären azeotropischen Gemische im allgemeinen heterogen sind. Bei der Dekantierung entstehen zwei Schichten, von denen die eine an Entziehungsmittel sehr reich ist, während die andere hauptsächlich aus wasserhaltigem Alkohol besteht. Man kann nun die hauptsächlich aus Entziehungsmittel bestehende Schicht fortdauernd in die Entwässerungskolonne zurückleiten und dadurch das ganze Verfahren kontinuierlich machen.

Dieser an sich außerordentlich fruchtbare Gedanke mußte aber doch unfruchtbar bleiben, denn Kubierschky hatte ein Verfahren ausgedacht, das mit einem unzulänglichen Entziehungsmittel arbeitete, nämlich mit Benzol. Die Dekantierung des ternären Gemisches Alkohol–Wasser–Benzol vollzieht sich zu langsam und unvollständig, als daß man ein kontinuierliches Verfahren für den Großbetrieb darauf gründen könnte.

Young hatte diese Unzulänglichkeit des Benzols vollkommen erkannt, er schreibt darüber:

„If the original mixture is poor in water, and especially if the temperature of the room is low, it may happen that the alcohol-water layer has the same, or even a lower,

[1]) D.R.P. 287897.

specific gravity than the benzene layer, and we have, in fact, observed the two layers change places as the temperature altered." [1])

Großtechnischer kontinuierlicher Betrieb

Es blieb anderen Erfindern vorbehalten, entweder die von Kubierschky vorgeschlagene Apparatur den verschiedenen Entziehungsmitteln, über die man in der Praxis verfügt, anzupassen, oder die Eigenschaften des Entziehungsmittels zu ändern, um dieses für die Apparatur brauchbar zu machen.

Großtechnischer kontinuierlicher Betrieb unter Zusatz von Wasser

Den Arbeiten von Guinot[2]), Rodebush[3]), Steffens[4]) ist die Verwirklichung des kontinuierlichen Verfahrens im Großbetriebe zu verdanken. Sie haben die Dekantierung vervollkommnet, indem sie das Gemisch stärker heterogen machten. Alle drei erreichten dies, indem sie dem Gemisch mit Minimum-Siedepunkt Wasser zufügten.

Die Verfahren dieser drei Erfinder zeigen merkliche Verschiedenheiten. Beim Vergleich der Daten der Anmeldungen und der Veröffentlichungen dieser Patente sieht man, daß jeder dieser Erfinder sein Patent vor der Veröffentlichung der entsprechenden Patente der beiden anderen eingereicht hat, also in Unkenntnis der Arbeiten der Konkurrenten. Man muß deshalb gerechterweise ihnen allen das Erfindungsverdienst zuerkennen.[5])

Variante von Guinot (Zufügen von Wasser)

Guinot empfiehlt einfach einen Zusatz von Wasser, um eine gute Dekantierung solcher Entziehungsmittel, die sich ent-

---

[1]) Journal of the Chem. Soc. 1902, S. 743.

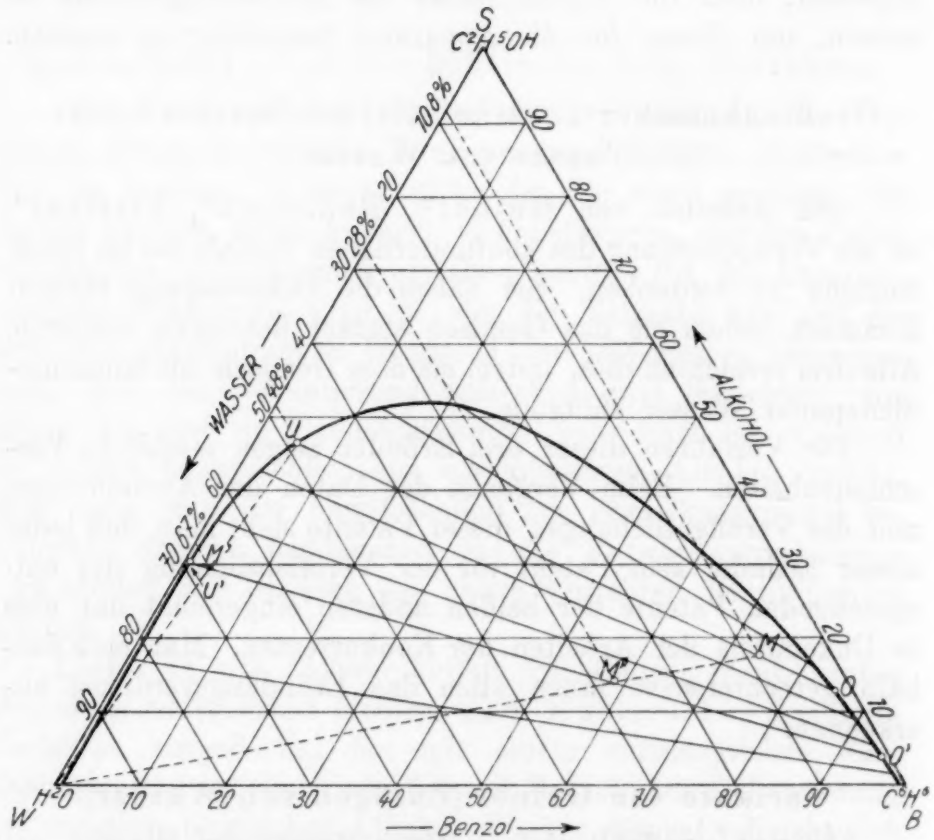
[2]) Belg. P. 311488 vom 6. Juli 1923.

[3]) Amer. P. 1583514.

[4]) Amer. P. 1586717.

[5]) Keyes hat in einem Aufsatz der Industrial Engeneering Chemistry (November 1929), der einzig und allein von den Daten der Einreichung der Patente handelt, versucht, das alleinige Verdienst den amerikanischen Erfindern zuzuschreiben.

weder gar nicht oder doch nur schlecht trennen, herbeizuführen. Zum näheren Verständnis der bei dem Gemisch Wasser–Alkohol–Benzol auftretenden Verhältnisse wird auf das beifolgende Diagramm (Fig. 1) aus dem klassischen Werke von Barbaudy verwiesen.[1]) Um eine gute Dekantierung herbeizuführen, ist es nötig, daß der Punkt, der die Zusammensetzung des ternären Gemisches darstellt, innerhalb des heterogenen Feldes des dreieckigen Diagramms Wasser–Alkohol–Benzol



System Alkohol–Benzol–Wasser. Trübungslinie bei 25° C.
Fig. 1

bleibt. Die Grenze dieses Feldes ist von der Temperatur abhängig, und der Wasserzusatz muß so bemessen werden, daß dieser Punkt innerhalb des heterogenen Feldes bleibt, gleichviel welche Temperatur die Flüssigkeit im Absatzgefäß zeigt.

[1]) Contribution à l'étude de la Distillation des mélanges ternaires hétérogènes. Paris 1925.

Es wird mit Absicht der Ausdruck „Wasserzusatz“ und nicht „Waschung“ angewendet, denn bei der Methode Guinot, die unter dem Namen „Methode der Distilleries des Deux-Sèvres“ bekannt ist, ist es nicht nötig, das Entziehungsmittel aus der alkoholischen Schicht völlig auszuwaschen. Die Gegenwart von Entziehungsmitteln in der unteren (alkoholischen) Schicht stört bei diesem Verfahren keineswegs. Man erwärmt nämlich die in der Hauptsache aus wäßrigem Alkohol bestehende untere Schicht in einer kleinen Hilfskolonne, wobei das Benzol in Form eines ternären Gemisches mit Minimumsiedepunkt abdestilliert und führt den auf diese Weise vom Entziehungsmittel befreiten wäßrigen Alkohol einer zweiten kleinen Hilfskolonne zu, wo er verstärkt und darauf in die ursprüngliche Entwässerungskolonne zurückgeführt wird.

Varianten Steffens und Rodebush (mit Waschung)

Bei den Verfahren von Steffens und Rodebush ist im Gegensatz zu dem Verfahren von Guinot die Entfernung des in der unteren Schicht enthaltenen Entziehungsmittels das hauptsächlichste Ziel. Deshalb beschränkt man sich nicht auf einen Wasserzusatz zur Verbesserung der Dekantierung, sondern man fügt eine solche Menge Wasser zu, daß die untere (alkoholische) Schicht praktisch von den letzten Spuren des Entziehungsmittels befreit wird.

Wie sind nun diese Arbeitsweisen wirtschaftlich zu bewerten?

Es ist bekannt, daß die Kosten für den Dampfverbrauch in der Hauptentwässerungskolonne ungefähr der Wassermenge proportional sind, die der eingeführte Alkohol enthält.

An einigen in Deutschland und in Ungarn arbeitenden Apparaten wurden Messungen des Dampfverbrauches vorgenommen, die zu dem Ergebnis führten, daß durchschnittlich 155 kg Dampf zur Herstellung von einem Hektoliter absolutem Alkohol nötig sind, wenn von einem Branntwein von 96 Raumhundertteilen ausgegangen wird, während 260 kg Dampf je Hektoliter absolutem Alkohol gebraucht wurden, wenn als Ausgangsmaterial ein Branntwein von 89 Raumhundertteilen diente.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß man den in der kleinen Hilfskolonne wiedergewonnenen Alkohol aus der unteren Schicht möglichst hoch — etwa auf 96 Raumhundertteile — verstärken muß, ehe man ihn der Hauptentwässerungskolonne wieder zuführt. Man muß sich vor Augen halten, daß die Menge dieses wiedergewonnenen Alkohols 20—25 % der verarbeiteten Menge beträgt, und es ist klar, daß der Dampfverbrauch zur Verstärkung des wiedergewonnenen Alkohols in der kleinen Hilfskolonne (Verstärkung durch gewöhnliche Destillation) geringer ist als in der Entwässerungskolonne (Verstärkung auf azeotropischem Wege).

Wenn man aber in der kleinen Kolonne, wo die untere Schicht weiter behandelt wird, Alkohol auf 96 Raumhundertteile verstärken will, so muß man es vermeiden, Entziehungsmittel hierher zu bringen. Das Entziehungsmittel würde nach dem Kopf der Kolonne gehen und dabei Wasser mitnehmen, wodurch der Verstärkungsvorgang gestört werden würde. Hierin dürfte ein weiterer Grund für das Scheitern der Methode von Kubierschky liegen.

Es wurden in letzter Zeit auf einer industriellen Anlage Versuche über die Brauchbarkeit eines modifizierten Verfahrens nach Kubierschky vorgenommen. Man wendete einen Wasserzusatz an, um eine stabile Dekantierung zu erlangen und den größten Teil des Entziehungsmittels abzuscheiden. Die Entwässerung des Rohspiritus (96 Raumhundertteile) erforderte einen Dampfverbrauch von 270 kg je Hektoliter absolutem Alkohol, während man mit einem Verbrauch von 155 kg[1]) je Hektoliter ausgekommen wäre, wenn man nach der Methode von Guinot gearbeitet hätte. Dieser Dampfverbrauch wurde bei den Abnahmeversuchen in Berlin-Reinickendorf festgestellt.

Variante Steffens

Die Entfernung der Benzolreste ist notwendig, um die untere Schicht in vorteilhafter Weise weiter zu behandeln. Man muß zu diesem Zweck eine größere Menge Wasser zusetzen. Dieser Kunstgriff, der im Laboratorium bekannt ist,

[1]) Reinigung einbegriffen, welche einen Verbrauch von ungefähr 20 kg Dampf beanspruchte.

ist zuerst von Steffens für die Fabrikation des absoluten Alkohols angewendet worden. Steffens erstreckt diese Waschung — sehr geschickt — nicht auf das ganze ternäre Gemisch, sondern nur auf die untere Schicht, die bei der Dekantierung erhalten wird.

Die beiden Varianten von Steffens und Rodebush sind weit davon entfernt, gleichwertig zu sein, wie irrtümlicherweise behauptet worden ist. Eine einfache Rechnung wird darüber Klarheit schaffen. Diese Rechnung habe ich graphisch durch die Darstellung der Trübungslinien in dem schon erwähnten Diagramm Wasser–Alkohol–Benzol zur Anschauung gebracht.

Das ternäre Gemisch ist durch den Punkt *M* dargestellt, die beiden Schichten durch die Punkte *O* und *U* auf der Trübungslinie. Die drei Punkte *O*, *U*, *M* liegen auf einer Geraden. Man fügt nun der unteren Schicht *U* genügend Wasser zu, um den Punkt *M* nach *M'* auf die Gerade *WU* zu bringen. Man sieht, daß dieser Punkt, wenn man dem ternären Gemisch einen der drei Bestandteile zusetzt, auf die Linie rückt, welche den Punkt, der das ursprüngliche Gemisch darstellt, mit der Spitze des Dreiecks verbindet, die 100% des zugefügten Stoffes bedeutet.

Das Gemisch *M'* trennt sich seinerseits wieder in zwei Schichten *O'* und *U'* auf der Trübungslinie. Der Wasserzusatz ist nun so zu wählen, daß *U'* sehr nahe der Dreieckseite *WS* liegt, d. h. daß die untere Schicht praktisch kein Entziehungsmittel mehr enthält.

Wie man aus der Zeichnung ersieht, muß *M'* einer Verdünnung von 67% entsprechen. Die zuzufügende Wassermenge beträgt also, bezogen auf 100 ursprüngliche Raumteile der unteren Schicht, $100 \frac{67 - 48}{100 - 67} = 57{,}5$ Raumhundertteile.

Da das anfängliche Gemisch *M* 16% untere Schicht liefert, so hat man, bezogen auf 100 ursprüngliche Raumteile des anfänglichen Gemisches *M*, $\frac{57{,}5 . 16}{100} = 9{,}2$ Raumhundertteile hinzuzufügen.

Wenn man im Gegenteil sich vorgenommen hätte, dem anfänglichen Gemisch *M* unmittelbar Wasser zuzusetzen, um eine an Entziehungsmittel ebenso arme Schicht zu erhalten

wie in dem vorhergehenden Falle, dargestellt also durch denselben Punkt U', so hätte man so viel Wasser zufügen müssen, daß der Punkt M' der Mischung auf die Gerade O', U' gekommen wäre. Man erhält dann den Punkt M'' als Schnittpunkt der Geraden MW und $O'U'$.

Aus der Zeichnung sieht man, daß M'' einer Verdünnung von 28 Raumhundertteilen entspricht. Der Wasserzusatz hat also, bezogen auf 100 Raumteile des anfänglichen Gemisches M $100\frac{28-8}{100-28}$ = rund 28 Raumhundertteile betragen.

Bei der direkten Verdünnung muß man also etwa 3 mal so viel Wasser zusetzen, als wenn man die Verdünnung auf die untere Schicht beschränkt.

Zum Schluß der Ausführungen über das Verfahren Steffens sei noch bemerkt, daß man beim Arbeiten mit Benzol neben dem Auswaschen der unteren Schicht noch einen kleinen Wasserzusatz zu der oberen Schicht geben muß, wenn man eine sichere und stabile Dekantierung erreichen will.

Äthylacetat als Entziehungsmittel

Rodebush, der mit Vorliebe Äthylacetat als Entziehungsmittel verwendet, hat ein Verfahren vorgeschlagen, das man als richtiges Auswaschen bezeichnen kann, weil die Wassermenge, die dem ternären Gemisch zugefügt wird, in der Regel 100 Raumhundertteile dieses Gemisches beträgt. Man erhält eine außerordentlich verdünnte untere Schicht, was einen erheblichen Wärmeverbrauch bei der Aufarbeitung dieser Schicht zur Gewinnung des in ihr enthaltenen Alkohols bedeutet.

Da andererseits Wasser in Äthylacetat leicht löslich ist, so ist es bei der Abscheidung des Entziehungsmittels unmöglich, ebensoweit zu gehen wie bei dem Benzol, und die untere Schicht enthält nach dem Waschen noch 8% Äthylacetat. Infolge der großen Wasserzugabe sind in der kleinen Verstärkungskolonne große Mengen Wasser abzuscheiden, was einen erhöhten Dampfverbrauch bedingt. Immerhin wird durch die Einschaltung dieser Kolonne die Verstärkung des Alkohols auf eine genügend hohe Konzentration auf möglichst vorteilhafte Weise erreicht.

Benzin bestimmter Siedegrenzen

Die Verwendung von Benzin mit bestimmten Siedegrenzen als Entziehungsmittel ist zuerst von Guinot[1]) angegeben worden. Unter Benzin bestimmter Siedegrenzen ist ein Benzin zu verstehen, das bei der Destillation innerhalb einiger Grade übergeht.[2]) Gewöhnliches Benzin ist hier nicht brauchbar; die leichtesten Fraktionen würden sich nicht von dem Alkohol trennen, die schweren Fraktionen würden mehr und mehr ungünstigere Gemische ergeben.

Wie durch Versuche festgestellt worden ist, eignet sich ein zwischen 101 und 102° siedendes Benzin am besten als Wasserentziehungsmittel. Da das Wasser nur vermittelst der unteren Schicht entfernt wird, und die obere Schicht einen geschlossenen Kreislauf zwischen dem Absatzgefäß und der Hauptentwässerungskolonne ausführt, so wird das wasserentziehende Mittel auf ein bestimmtes Volumen Destillat um so wirksamer gewesen sein, wenn

1. die untere Schicht möglichst viel Wasser enthält,
2. die obere Schicht einen möglichst kleinen Raumteil ausmacht, bzw. wenn die untere Schicht einen möglichst großen Raum einnimmt.

Man sieht also, daß das idealste Entziehungsmittel nur eine geringe obere Schicht und eine nur aus Wasser bestehende untere Schicht ergeben müßte.

Die wasserentziehende Eigenschaft des Entziehungsmittels läßt sich zahlenmäßig durch den Prozentgehalt des ternären Gemisches an unterer Schicht und den Wassergehalt der unteren Schicht ausdrücken.

Bei Verwendung von Benzol als Entziehungsmittel erhält man ein ternäres Gemisch, dessen obere Schicht 84% und dessen untere 16% beträgt. Letztere enthält 32% Wasser. Daraus errechnet sich ein Wert von 5,12% Wassergehalt des ternären Gemisches.

---

[1]) Franz. P. 29112 vom 6. Juni 1924.

[2]) In der Praxis ist es schwierig, ein Benzin zu erhalten, das in dem Intervall von 1—2° siedet, wie es im vorliegenden Falle erwünscht ist. Man findet aber Benzine, deren Siedegrenzen 6—8° umfassen, von denen 80—90% in einem Intervall von 2—3° übergehen, was genügend ist.

Bei Verwendung von Benzin mit den Siedegrenzen 101 bis 102° erhält man ein ternäres Gemisch, dessen obere Schicht 63% und dessen untere 37% beträgt. Letztere enthält 18% Wasser. Daraus errechnet sich ein Wert von 6,66% Wassergehalt des ternären Gemisches.

Das Benzin mit den Siedegrenzen 101—102° ist also dem Benzol — soweit die Wasserentziehung in Frage kommt — überlegen.

Wir haben bisher das Absatzgefäß nur in seinen Beziehungen zu der Hauptentwässerungskolonne betrachtet. Wenn man nun im Gegenteil das Absatzgefäß in seinen Beziehungen zu der bzw. den kleinen Kolonnen betrachtet, in welchen die untere Schicht aufgearbeitet wird, so sieht man, daß man auf die gleiche Menge entzogenen Wassers eine um so günstigere Dekantierung erzielt, je geringer das Volumen der unteren Schicht ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, je mehr Wasser die untere Schicht enthält.

Man kann das Dekantierungsvermögen durch die Zahl ausdrücken, die den Prozentgehalt an Wasser in der unteren Schicht angibt. Diese Zahl ist 18 für Benzin mit den Siedegrenzen 101—102° gegenüber 32 bei Benzol, und man sieht, daß von diesem Gesichtspunkte aus das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen viel ungünstiger dasteht als das Benzol.

Das Benzol und das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen haben also in bezug auf die Wasserentziehung bzw. auf die gute Dekantierung ihre besonderen Eigenschaften, die sich quantitativ ausdrücken lassen. Das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen besitzt aber noch eine gewisse Überlegenheit durch Eigenschaften, die sich schwer zahlenmäßig ausdrücken lassen. Es ist viel unlöslicher in wäßrigem Alkohol als das Benzol, und die Bildung der azeotropischen Gemische vollzieht sich in der Kolonne wesentlich leichter. Man kann von diesem Gesichtspunkt aus also sagen, daß das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen dem Benzol überlegen ist insofern, als man, um das azeotropische Gemisch selbst zu erhalten, einen erheblich kleineren Arbeitsaufwand hat.

Von einem vierten Gesichtspunkt aus hat das Benzin bestimmter Siedegrenzen die kostbare Eigenschaft, eine außerordentlich zuverlässige Dekantierung hervorzurufen, während,

wie schon oben ausgeführt worden ist, das Benzol in diesem Punkte versagt.

Die Mischung Benzol–Benzin bestimmter Siedegrenzen

Guinot hat den Gedanken gehabt, die gewissermaßen entgegengesetzten Eigenschaften des Benzins und des Benzols zu benutzen, indem er ein Gemisch von diesen Entziehungsmitteln verwendete. Das ternäre Gemisch, welches mit Hilfe von Benzin bestimmter Siedegrenzen entsteht, siedet 5° höher als das ternäre Gemisch, das sich mit Hilfe von Benzol bildet. Es folgt daraus, daß dieses letztere die Neigung haben wird, nach dem Kopf der Kolonne zu gehen, während das mit Benzin besonderer Siedegrenzen gebildete in dem mittleren Teile der Kolonne kreist. Man nutzt also in der Kolonne die großen wasserentziehenden Eigenschaften des Benzins mit besonderen Siedegrenzen aus. Andererseits ist es das von dem Benzol und nicht das von dem Benzin gebildete ternäre Gemisch, das sich im Scheidegefäß bei der Bildung der beiden Schichten von günstiger Zusammensetzung besonders vorteilhaft auswirkt.

Drittens genügen die geringen Mengen Benzin bestimmter Siedegrenzen, die ebenfalls als Bestandteile des azeotropischen Gemisches in das Absatzgefäß übergehen, um im Absatzgefäß die Dekantierung zu stabilisieren.

Man erhält mit der Mischung 18% untere Schicht mit einem Wassergehalt von ungefähr 30%.

Andere Entziehungsmittel

Man hat weiterhin noch eine gewisse Anzahl von Entziehungsmitteln vorgeschlagen. Es genügt, die Liste der Azeotropen durchzusehen, wie sie von Lecat[1]) veröffentlicht worden ist, um nach Belieben bei der Entwässerung solche Entziehungsmittel anzuwenden, die binäre oder ternäre Gemische mit Minimum-Siedepunkt ergeben. Aber die Mehrzahl dieser Entziehungsmittel kann in der Praxis nicht befriedigen; abgesehen von denen, die weiter oben schon erwähnt sind, sind

[1]) La Tension des Mélanges de Liquides. L'Azéotropisme, S. 189ff. Verlag Henri Lamertin, Brüssel 1918.

die einen nicht anwendbar, weil sie azetropische Gemische ergeben, die zu wenig reich an Wasser sind, andere wegen ihres Preises, noch andere endlich wegen der Reaktionen oder wegen Zersetzungen, welche durch sie in der Kolonne vor sich gehen. Hierunter fallen z. B. die verschiedenen Chlorverbindungen der Kohlenwasserstoffe, gleichviel, ob es sich um gesättigte oder ungesättigte handelt. Solche Entziehungsmittel sind für eine industrielle Verwendung nicht brauchbar, da man bei ihnen Schädigungen der Apparatur befürchten muß.

Schlußbetrachtung

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Anwendung von Benzol allein als Entziehungsmittel in der Praxis unwirtschaftlich ist. — Die folgende Übersicht gibt die Methoden an, die im großen ausführbar sind.[1]) Sie ist nach den Entziehungsmitteln geordnet und zeigt die Art der Anwendung dieser Entziehungsmittel.

Benzol

Variante Guinot:	Zugabe von Wasser 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen
Variante Steffens:	Waschung mit Wasser 2 Absatzgefäße 1 kleine Kolonne

Äthylacetat

Variante Guinot:	Zugabe von Wasser 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen
Variante Rodebush:	Waschung mit Wasser 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen

Benzol–Benzin besonderer Siedegrenzen

Methode Guinot:	Kein Wasserzusatz 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen

[1]) Alle diese Verfahren können bei Atmosphärendruck oder bei einem größeren oder geringeren Überdruck angewendet werden. Ich habe an anderer Stelle ausgeführt, daß die Anwendung von Überdruck nur illusorische Vorteile brachte. Der Hauptmangel dieser Methode besteht in dem geringen Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen in dem binären azeotropischen Gemisch Entziehungsmittel — Absoluter Alkohol, was einem vorteilhaften Gang der Entwässerungskolonne direkt schädlich ist.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure

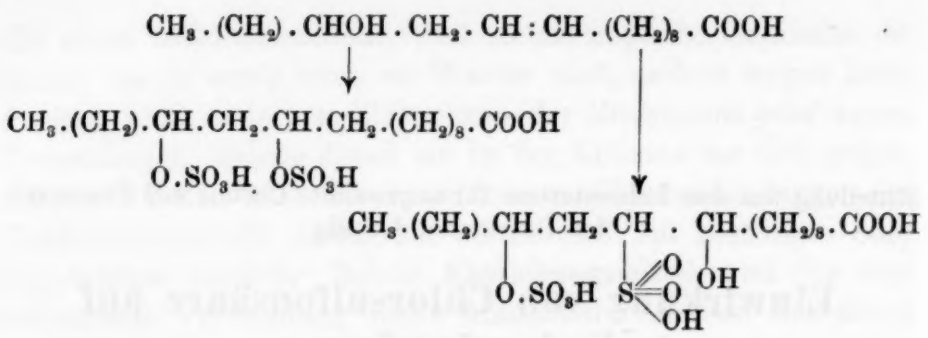
Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfosäuren hochmolekularer Fettsäuren

Von **K. H. Bauer** und **J. Stockhausen**

(Eingegangen am 11. März 1931)

Bei anderer Gelegenheit[1]) hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß die bei der Sulfurierung von Rizinusöl bzw. Rizinolsäure erhaltenen Schwefelsäureester dieser letztgenannten Säure durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure vollständig hydrolysiert werden. Nun finden sich aber in neuerer Zeit Sulfurierungsprodukte im Handel, die nach speziellen patentierten Verfahren gewonnen werden und bei denen eine vollständige Hydrolyse weder mit Schwefelsäure noch mit Salzsäure möglich ist. Diese Beobachtung führte zu dem Gedanken, daß man es in diesen Estern nicht mit sauren Schwefelsäureestern der Rizinolsäure zu tun hat, sondern daß hier echte Sulfosäuren der Fettsäuren vorliegen. Dies wäre in der Weise möglich, daß die Schwefelsäure nicht bloß mit der OH-Gruppe der Rizinolsäure verestert, sondern auch an die Doppelbindung der Rizinolsäure addiert wird. Diese Addition kann dann in zweierlei Art erfolgen. Entweder sie führt zu einer neuen Esterbindung oder zu einer echten Sulfosäure; im ersten Falle wird der Schwefel der Schwefelsäure über Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden, im anderen Falle ist der Schwefel aber direkt an den Kohlenstoff gebunden. Dadurch ließe sich dann auch das verschiedene Verhalten bei der Hydrolyse erklären.

[1]) Bauer, Chem. Umschau 1928, S. 3 u. 22.



Es erschien daher angebracht, die Eigenschaften echter Sulfosäuren höherer Fettsäuren genauer zu untersuchen. Wir versuchten solche über die entsprechenden Sulfhydrylsäuren durch Oxydation herzustellen. Die letzteren werden aus den entsprechenden Halogenfettsäuren durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und Spaltung der Xanthogenatfettsäuren erhalten. Klasen und Bijlmanns[1]) haben diese Methode bei den niederen Gliedern der Fettsäurereihe angewandt, schreiben aber, daß die Ausbeute mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren immer schlechter werde. Wir haben für unsere Versuche die 11-Bromundekansäure benutzt. Dieselbe setzte sich auch mit xanthogensaurem Kalium, wenn auch in mäßiger Ausbeute, um zu der 11-Xanthogenatundekansäure und diese ließ sich ohne weitere Schwierigkeit in die 11-Sulfhydrylundekansäure überführen. Dagegen gelang es uns nicht, die Sulfhydrylundekansäure zu der gewünschten Sulfoundekansäure zu oxydieren. Wir erhielten wohl ein Oxydationsprodukt, aber dieses erwies sich als das Disulfid

$$COOH.(CH_2)_9.CH_2.S.S.CH_2.(CH_2)_9.COOH.$$

Ein anderes Oxydationsprodukt konnte nicht erhalten werden.

Nun wird in letzter Zeit in der Technik zur Herstellung sulfurierter Öle mitunter die Chlorsulfonsäure an Stelle von Schwefelsäure verwendet. Liegt hier eine hydroxylierte Fettsäure vor, dann ist der chemische Vorgang ohne weiteres klar; es wird das Chlor der Chlorsulfonsäure mit dem Wasserstoff der OH-Gruppe der hydroxylierten Fettsäure unter Bildung von Salzsäure und einem sauren Schwefelsäureester reagieren.

---

[1]) Klasen u. Bijlmanns, Berl. Ber. **39**, S. 732; Ann. Chem. **339**, S. 351; **348**, S. 120.

Dies geht auch schon daraus hervor, daß hierbei große Mengen von HCl entstehen. Wird aber die Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure bei einer ungesättigten Fettsäure, z. B. Ölsäure, ausgeführt, dann sind wiederum zwei Reaktionsmöglichkeiten vorhanden. Die Chlorsulfonsäure addiert sich entweder so an die Doppelbindung, daß das Wasserstoffatom der OH-Gruppe der Chlorsulfonsäure an das eine C-Atom der Doppelbindung tritt und der Rest —O—SO_2Cl an das andere, es entsteht ein Ester der Chlorsulfonsäure (I) oder die Addition erfolgt in der Weise, daß das Chlor der Chlorsulfonsäure an das eine C-Atom addiert wird und der Rest —SO_2OH an das andere C-Atom, wir erhalten also dann eine echte Sulfosäure (II), z. B.

$$CH_3.(CH_2)_7.CH{:}CH.(CH_2)_7.COOH$$

I

$$CH_3.(CH_2)_7.\underset{\displaystyle O.SO_2Cl(OH)}{\underset{|}{CH}}.CH_2.(CH_2)_7.COOH$$

II

$$CH_3.(CH_2)_7.\underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{|}{CH}}.CHCl.(CH_2)_7.COOH$$

Wir haben daher auf Undezylensäure Chlorsulfonsäure einwirken lassen. Die Säure wurde in absolut trockenem Äther gelöst und unter Umrühren Chlorsulfonsäure in absolut ätherischer Lösung allmählich zufließen gelassen. Es resultierte nach dem Verdunsten des Äthers ein leicht wasserlösliches, dunkelbraunes Öl, das im Vakuumexsiccator über KOH von der überschüssigen Chlorsulfonsäure befreit wurde. Die Halogenreaktion war positiv, aber beim Kochen des Öles mit Wasser war in der wäßrigen Lösung Chlor nachweisbar. Durch Äther ließ es sich in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen Teil trennen.

Die ätherische Lösung des ätherlöslichen Teils wurde mit Glaubersalzlösung geschüttelt, wobei sich ein Natriumsalz abschied. Nach dem Abziehen der Glaubersalzlösung wurde der Äther filtriert und dadurch das Salz, das sich zwischen die Ätherschicht und die Glaubersalzlösung gelagert hatte, vom Äther getrennt.

Die ätherische Lösung wurde eingeengt und in eine Kältemischung gestellt. Bald krystallisierte eine farblose Substanz, die sich nach zweimaligem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt und den ungesättigten Charakter als nicht sulfonierte Undezylensäure zu erkennen gab.

Das ausgeschiedene Natriumsalz, das den Schmp. 208–209° besaß, war auffallenderweise chlorfrei, enthielt aber Sulfonsäureschwefel, der zu 10,62% bestimmt wurde. Es lag nun der Gedanke nahe, daß es sich im vorliegenden Falle um eine Oxysulfoundekansäure handelt, deren Schwefelgehalt sich zu 10,52% berechnet und die in der Weise entstanden sein kann, daß die Chlorsulfonsäure primär als Cl und SO_3H addiert wird, daß aber das Chlor bei der Behandlung mit wäßriger Glaubersalzlösung gegen OH ausgetauscht wird.

Wir haben versucht, die OH-Gruppe durch Acetylierung nachzuweisen und dies ist uns auch gelungen, da wir hierbei ein gut krystallisierendes Acetylprodukt erhielten, das verschiedentlich aus wenig Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 199—200° zeigte und dessen Schwefelgehalt auch auf das Natriumsalz der acetylierten Oxysulfoundekansäure stimmte.

Wir haben dann auch noch versucht, aus der Oxysulfoundekansäure durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd die Dioxyundekansäure zu erhalten, die ja schon von Hazura und Grüssner[1]) beschrieben ist. Leider gelang uns dies nicht, da allem Anschein nach die Dioxyundekansäure durch das schmelzende Kaliumhydroxyd weitgehend zersetzt wird.

Der ätherunlösliche Anteil des Einwirkungsprodukts der Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure wurde mit gesättigter Natriumsulfatlösung einige Zeit geschüttelt und verwandelte sich dabei in ein festes Natriumsalz, das halogenfrei war und aus wenig Wasser umkrystallisiert werden konnte, es schmolz bei 186—187°. Die Analyse stimmte ebenfalls auf ein saures Salz der Oxysulfoundekansäure.

Auch bei diesem Salz wurde die Acetylierung versucht und ein gut krystallisierendes Acetylprodukt erhalten, das den Schmp. 211—212° besaß. Die Analyse stimmte auf das erwartete Produkt.

Der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure kann sich nach zwei Möglichkeiten vollziehen, das eine Mal tritt die SO_3H-Gruppe in die 10- und das andere Mal in die 11-Stellung und dementsprechend das Chlor in die 11- bzw. in die 10-Stellung. Durch Behandlung

[1]) Hazura u. Grüssner, Monatsh. Chem. 9, 951 (1888).

dieser primär gebildeten Chlorsulfoundekansäure tauscht sich das Chlor gegen die OH-Gruppe aus.

Übersicht über den Reaktionsverlauf:

$$CH_2 = CH(CH_2)_8COOH + ClSO_3H =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{——} CH(CH_2)_8COOH \\ | \qquad\quad | \\ SO_3H \quad Cl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \text{—} CH(CH_2)_8COOH \\ | \qquad\quad | \\ Cl \quad SO_3H \end{array}$$

Durch Behandlung mit Na_2SO_4-Lösung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{——} CH\text{—}(CH_2)_8COOH \\ | \qquad\quad | \\ SO_3Na \quad OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \text{—} CH\text{—}(CH_2)_8COOH \\ | \qquad\quad | \\ OH \quad SO_3Na \end{array}$$

Durch Behandlung mit Acetylchlorid:

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{——} CH\text{—}(CH_2)_8COOH \\ | \qquad\quad | \\ | \qquad\quad | \\ SO_3Na \quad O\text{—}OC\text{—}CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \text{—} CH\text{—}(CH_2)_8COOH \\ | \qquad\quad | \\ | \qquad\quad SO_3Na \\ | \\ O\text{—}OC\text{—}CH_3 \end{array}$$

Auffallend bei diesem Vorgang ist vor allem die leichte Beweglichkeit des Chlors, die durch die Nachbarstellung der SO_3H-Gruppe verursacht zu sein scheint.

Interessant ist übrigens, daß nur das ätherlösliche Isomere entsteht, wenn die Einwirkung der Chlorsulfonsäure in ätherischer Lösung ohne Eiskühlung ausgeführt wurde.

Wir haben dann auch noch den Undezylensäureäthylester mit Chlorsulfonsäure behandelt und ein Öl erhalten, das mit Wasser eine kurze Zeit haltbare Emulsion liefert und in Äther restlos löslich ist. Feste, krystallisierende, einheitliche Produkte konnten nicht erhalten werden.

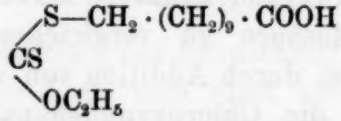
Es schien uns nun noch besonders interessant, nachdem wir die beiden isomeren Oxysulfoundekansäuren erhalten hatten, auch die zugehörigen Schwefelsäureester, also den sauren Mono-Schwefelsäureester der Dioxyundekansäure oder wenigstens der Chloroxyundekansäure herzustellen und mit der entsprechenden Sulfosäure zu vergleichen. Wir stellten zu diesem Zwecke zuerst durch Addition von unterchloriger Säure an Undecylensäure die Chloroxyundekansäure her, die sich aus Wasser umkrystallisieren läßt und den Schmp. 61—62° zeigt. Wahrscheinlich entsteht hierbei die 11-Oxy-10-Chlorundekansäure nach der allgemeinen Regel, daß bei Anlagerung von Hypochlorit an Doppelbindungen das Chlor an das wasser-

stoffärmere Kohlenstoffatom tritt. Behandelt man diese Chloroxyundekansäure mit Chlorsulfonsäure, so muß der Schwefelsäureester derselben entstehen und dieser ist der Chlorsulfoundekansäure isomer. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt stellte ein dunkelbraunes Öl dar, das durch längeres Stehen im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd von der überschüssigen Chlorsulfonsäure vollständig befreit wurde, die Sulfurierung ist aber nicht vollständig, da sich aus dem Schwefelgehalt von 5,4% die Sulfurierung nur zu ungefähr 50% berechnen läßt. Wir versuchten nun durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumsulfat das Natriumsalz des Monoschwefelsäureesters der Chloroxyundekansäure herzustellen. Dies war aber nicht möglich. Als wir das ölige Reaktionsprodukt in Wasser gossen, fand eine Zersetzung statt, die wäßrige Lösung enthielt Schwefelsäure und das sich abscheidende Öl erstarrte allmählich. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt der Chloroxyundekansäure.

Es scheint also, daß in dem dunkelbraunen Öl der Schwefelsäureester der Chloroxyundekansäure vorlag, der sich aber auf Zusatz von Wasser spontan hydrolysiert in Schwefelsäure und Chloroxyundekansäure. In diesem Falle erfolgt also die Lösung der Esterbindung der Schwefelsäure leichter als der Ersatz des Chlors durch die OH-Gruppe. Dies steht gewissermaßen im Gegensatz zu dem Verhalten der Chlorsulfoundekansäure, bei der das Chlor leichter abgespalten wird als die Sulfosäuregruppe mit ihrer Kohlenstoffschwefelbindung.

Experimenteller Teil

11-Xanthogenatundekansäure,



24 g 11-Bromundekansäure wurden mit 4,8 g wasserfreier Soda in einer Lösung von 500 ccm Wasser genau neutralisiert. Dieser Lösung wurden 16 g Kaliumxanthongenat zugefügt. Dann wurde 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Durch Ausziehen mit Petroläther wurde die 11-Xanthogenatundekansäure erhalten und aus Petroläther umkrystallisiert. Sie zersetzt sich bei 88° nach vorherigem Sintern.

0,0460 g Subst.: 0,0688 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{26}O_3S_2$ Ber. S 20,9 Gef. S 20,55

11-Sulfhydrylundekansäure,

$$CH_2-(CH_2)_9\cdot COOH$$
$$|$$
$$SH$$

7,5 g 11-Xanthogenatundekansäure wurden in 15 ccm „Ammoniak triplex" gelöst und 50 ccm 99prozent. Alkohol hinzugegeben. Die Lösung wurde $3^1/_2$ Tag im verkorkten Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Während dieser Zeit schied sich ein gut krystallisierter Körper ab. Nach $3^1/_2$ Tagen wurde das Gemisch in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung schwach sauer reagierte. Dann wurde mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und ausgeäthert. Hierbei wurde Xanthogenamid vom Schmp. 38° erhalten.

Die von dem Ätherauszug abgezogene Lösung wurde angesäuert und die hierbei erhaltene 11-Sulfhydrylundekansäure, die in Äther schwer löslich ist, durch Umkrystallisieren aus Äther unter Verwendung mit Tierkohle gereinigt. Gut ausgebildete Krystalle, Schmp. 94—95°.

0,1960 g Subst: 0,2077 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{22}O_2S$ Ber. S 14,67 Gef. S 14,5

Disulfid der 11-Sulfhydrylundekansäure,

$$COOH\cdot(CH_2)_9\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot(CH_2)_9\cdot COOH$$

2,3 g Sulfhydrylundekansäure wurden in 3 ccm Wasser suspendiert und dann 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzugegeben. Bei der Erwärmung auf dem Wasserbade entwichen Stickoxyddämpfe. Es wurde vorsichtig eingedampft und nach dem Abkühlen die auskrystallisierte Substanz abfiltriert. Sie wurde in Äther aufgenommen, die Lösung eingeengt und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther war der Schmp. 105—106°.

0,2341 g Subst.: 0,2540 g $BaSO_4$. — 3,012 mg Subst.: 6,682 mg CO_2, 2,665 mg H_2O

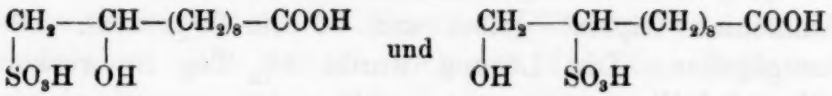
$C_{22}H_{42}S_2$	Ber. C 60,8	H 9,6	S 14,7
	Gef. „ 60,5	„ 9,9	„ 14,9

0,0097 g Subst.: $\Delta = 8{,}5^0$.

$C_{22}H_{42}O_4S_2$ Ber. Mol.-Gew. 434 Gef. Mol.-Gew. 423,7.

Sulfonierung der Undezylensäure mit Chlorsulfonsäure

Darstellung der 10-Oxy-11-sulfoundekansäure und der 11-Oxy-10-sulfoundekansäure



10 g Undezylensäure wurden in 30 ccm absolutem Äther gelöst und mit 7 g Chlorsulfonsäure in ätherischer Lösung unter Eiskühlung und kräftigem Rühren versetzt. Nach beendigtem Eintragen wurde 3 Stunden weitergerührt, das Sulfonat in einer Krystallierschale zum Absaugen des Äthers in den Vakuumexsiccator gesetzt und das Reaktionsprodukt, ein dunkelgefärbtes Öl, 5 Tage im stark evakuierten Exsiccator über Kaliumhydroxyd zur Befreiung von letzten Spuren Chlorsulfonsäure aufbewahrt.

Das Öl war leicht wasserlöslich. Die wäßrige Lösung des Öles ergab zunächst beim Zusatz von Silbernitrat keine Fällung. Wurde aber einen Augenblick geschüttelt, so begann eine leichte Abscheidung von Chlorsilber, die sich dann bei weiterem Schütteln zusehends verstärkte.

Das von der überschüssigen Chlorsulfonsäure befreite Öl war in Äther nur teilweise löslich, es konnte infolgedessen in einen in Äther löslichen und einen darin unlöslichen Teil getrennt werden. Wird die ätherische Lösung mit gesättigter Glaubersalzlösung 20 Minuten im Schütteltrichter geschüttelt, so scheidet sich eine flockige Masse ab, die sich zwischen die Ätherschicht und die Glaubersalzlösung lagert. Nach dem Abziehen der Glaubersalzlösung wurde sie von der ätherischen Lösung abfiltriert und die Lösung danach ein zweites Mal mit Glaubersalzlösung geschüttelt. Hierbei wurde jedoch nur noch eine ganz unbedeutende Abscheidung erhalten. Aus der

ätherischen Lösung wurde durch Eindampfen eine feste Masse erhalten, die sich als Undezylensäure, Schmp. 23,5°, erwies. Die durch Glaubersalz abgeschiedene Substanz war chlorfrei, ließ sich aus wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren und schmolz dann bei 208—209°. Sie ist also eine der beiden möglichen Oxysulfoundekansäuren.

0,0850 g Subst.: 0,0657 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{22}O_6S$ Ber. S 10,62 Gef. S 10,62.

Mit Acetylchlorid ließ sich unter den üblichen Bedingungen ein Acetylderivat erhalten, das aus wenig Wasser umkrystallisiert werden kann. Schmp. 199—200°.

3,910 mg Subst.: 6,440 mg CO_2, 2,445 mg H_2O. — 0,1432 g Subst.: 0,0980 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{24}O_7S$	Ber. C 45,1	H 6,7	S 9,2
	Gef. „ 44,9, 44,8	„ 7,0, 7,2	„ 9,4.

Aus dem in Äther unlöslichen Teil wurde die isomere Oxysulfoundekansäure durch Schütteln mit Glaubersalz als flockige Masse erhalten, die aus wenig Wasser umkrystallisiert werden konnte. Sie war halogenfrei. Dagegen zeigte die Glaubersalzlösung starke Chlorreaktion. Diese Oxysulfoundekansäure schmilzt bei 186—187°.

0,1643 g Subst.: 0,1285 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{22}O_6S$ Ber. S 10,52 Gef. S 10,74.

Mit Acetylchlorid wurde ein Acetylderivat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser bei 211 bis 212° schmolz.

4,045, 2,107 mg Subst.: 6,745, 3,500 mg CO_2, 2,565, 1,393 mg H_2O. — 0,1031 g Subst.: 0,0683 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{24}O_7S$	Ber. C 45,1	H 6,7	S 9,2
	Gef. „ 45,4, 45,3	„ 7,1, 7,4	„ 9,1.

Chloroxyundekansäure

30 g Undezylensäure wurden unter Erwärmen bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator in schwacher Natronlauge gelöst. Die schwach alkalische Lösung des Natriumsalzes wurde auf 6 Liter verdünnt. Hierzu wurde unter Umrühren wäßrige unterchlorige Säure hinzugegeben, die durch Einleiten von Chlor in

eisgekühlte Natronlauge dargestellt war. Die Zugabe der unterchlorigen Säure wurde so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach HClO noch eine halbe Stunde lang wahrnehmbar war. Während des Zugebens entstand zuerst eine milchige Trübung, dann eine Abscheidung einer weißlichen öligen Substanz. Die überschüssige unterchlorige Säure wurde mit schwefliger Säure zerstört und dann die Chloroxyundekansäure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Sie wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erst aus Petroläther und dann aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 62°.

2,641 mg Subst.: 5,384 mg CO_2, 2,148 mg H_2O.

$C_{11}H_{21}O_3Cl$	Ber. C 55,9	H 8,8
	Gef. „ 55,6	„ 9,1.

Über Thieles Theorie der Partialvalenzen

Von **P. Petrenko-Kritschenko**

VI. Mitteilung[1])

Über das Gesetz der Periodizität

[Bemerkungen zu der Arbeit von **E. Bergmann** u. **A. Frh. v. Christiani**:

Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung[2])]

(Eingegangen am 11. März 1931)

In meinen Arbeiten der letzten Jahre, beginnend mit dem Bericht über die Geschwindigkeit der Esterifizierung[3]), habe ich mitgeteilt, daß ich zusammen mit meinen Mitarbeitern einige Fälle der Umkehrung der gewöhnlichen chemischen Beziehungen, von Wendepunkten und periodischen Kurven für die Aktivität infolge der „Anhäufung" untersucht habe. Diese allgemeine Gesetzmäßigkeit, die ich Gesetz der Periodizität nenne, zeigt, daß die Affinität nicht immer unverändert bleibt, wie oft angenommen wird, sondern je nach dem Grad der Substitution in dem Molekül und je nach dem Charakter der Reagenzien, wesentlichen Modifikationen unterworfen ist.

Viele unserer Theorien zeigen ein starkes Gepräge und spiegeln diese Mannigfaltigkeit nicht wieder. So charakterisierte ich die Theorie der Partialvalenzen von Thiele. Diese gibt uns z. B. für die cyclischen Verbindungen mit kontinuierlicher Reihe von aufeinander folgenden konjugierten Systemen eine anschauliche Erklärung der geringen Aktivität des Benzols, kann aber die stärkere Aktivität des Cyclooctatetraens

---

[1]) V. Mitteilung: Ber. **63**, 1900 (1930).

[2]) Ber. **63**, 2559 (1930); W. Schlenk u. E. Bergmann, Ann. Chem. **479**, 42 (1930).

[3]) Zs. physik. Chem. **115**, 289 (1925); zusammenfassende Mitteil.: dies. Journ. (2) **111**, 23 (1925); **120**, 225 (1929); **126**, 287 (1930).

nicht erklären. Dasselbe habe ich für Verbindungen mit doppelter Funktion festgestellt, wofür als Beispiel das einfach konjugierte System dienen kann. Die Theorie der Partialvalenzen kann von diesen Mannigfaltigkeiten kein anschauliches Bild geben. Bis jetzt habe ich nur Substitutions- und nicht Anlagerungsreaktionen untersucht; da ich aber die für Anhäufung charakteristischer Wendepunkte der Eigenschaften auch bei anorganischen Verbindungen festgestellt habe, so kann man kaum annehmen, daß für die Anlagerungsreaktionen bei den organischen Verbindungen diese allgemeine Gesetzmäßigkeit des Einflusses der Anhäufung und Annäherung nicht gültig sein sollte. Trotzdem möchte ich Beispiele derartiger Änderungen der Aktivität bei Anlagerungsreaktionen anführen:

α′, α-Diphenyl-äthylen ⟨Triphenyl-äthylen⟩ Triphenylmethyl-äthylen.[1])

Meine Auffassung fand eine gute Bestätigung durch die oben angeführte Arbeit von E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani, die uns zeigte, daß der Charakter eines gekreuzt konjugierten Systems nicht unveränderlich ist, wie dies nach Thieles Theorie sein sollte, sondern in starker Abhängigkeit von der Art der angelagerten Substanz inert bis aktiv sein kann.

Meiner Ansicht nach kann die Hypothese des gekreuzt konjugierten Systems nur die Reaktionen von ähnlichem Charakter erklären, hauptsächlich bei den Halogenen und Wasserstoff; bei größerer Verschiedenartigkeit der Reaktionen versagt sie.

E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani führen wichtige Tatsachen an, aus denen hervorgeht, daß durch die Hypothese des gekreuzt konjugierten Systems die Änderungen der Aktivität infolge innerer Änderungen im Molekül nicht erklärt werden können. Ich meine dabei die von genannten Autoren festgestellte Erhöhung der Aktivität beim Übergang von Diphenyl-dibenzofulven zum Di-biphenylen-äthen und Dixanthylen. Dabei möchte ich an die folgenden, von mir

[1]) Meisenheimer, Ann. Chem. **456**, 126 (1927), erklärt diese Beziehungen von einem anderen Standpunkte aus.

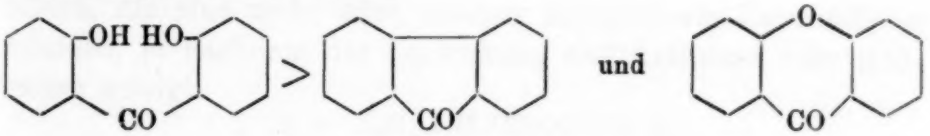
untersuchten Reihen von Verbindungen mit doppelter Funktion erinnern[1]):

$$CH_3X > [CH_2X-]_2$$
$$CH_2X_2 < [CHX_2-]_2$$
$$CHX_3 > [CX_3-]_2.$$

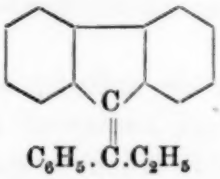
Diese Zusammenstellung zeigt, daß bei einer Verdoppelung der Funktionen je nach dem Grade der Substitution bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der Aktivität eintritt. Die von den genannten Autoren gefundenen Tatsachen gehören nach meiner Ansicht zu der ersten Gruppe.

Die Änderung der Aktivität in der von den Autoren untersuchten Fulvenreihe könnte, wie ich glaube, folgendermaßen erklärt werden:

In der Arbeit von Graebe[2]) finden sich die folgenden Beziehungen der Aktivität:



E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani stellen bei den einfachsten Vertretern der Fulvenreihe, bei ihren Analogen mit offener Kette und endlich bei



fest, daß die Doppelbindung träge ist. Vielleicht spielt hierbei nach Staudinger das gekreuzt konjugierte System eine Rolle; wahrscheinlich ist für die letztere Verbindung die von Graebe betonte Diorthostellung von Bedeutung. Beim Ringschluß zwischen den Phenylresten, beim Übergang zum Di-biphenylenäthen und Dixanthylen, tritt eine Verdoppelung der Funktionen ein, und es entstehen statt einer Diorthostellung zwei nahe Diorthostellungen; daraus ergibt sich nach dem Gesetz der

[1]) Ber. **61**, 845 (1928).
[2]) Ann. Chem. **254**, 265 (1889).

Periodizität ein Wendepunkt der Eigenschaften und die Erhöhung der Aktivität.

Meiner Ansicht nach stehen alle diese Tatsachen mit der Theorie von Thiele im Widerspruch, woraus hervorgeht, daß diese nur für ein beschränktes Gebiet anwendbar ist. E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani erklären die Erhöhung der Aktivität in der Fulvenreihe beim Übergang zum Di-biphenylenäthen und Dixanthylen damit, daß bei diesen Übergängen das „gekreuzt konjugierte System" nicht streng angewendet werden kann. Dieser Versuch, die Theorie von Thiele Tatsachen anzupassen, für die sie versagt, ist meiner Ansicht nach wenig überzeugend.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy

Die Einwirkung der Senföle auf Oxime

(2. Mitteilung)

Von C. V. Gheorghiu

(Eingegangen am 11. März 1931)

In einer früheren Mitteilung von Prof. An. Obregia und mir[1]) haben wir gezeigt, daß die Senföle verhältnismäßig leicht mit Oximen reagieren, indem sie unisolierbare Additionsprodukte bilden, die eine mehr oder weniger komplizierte Umwandlung erleiden, je nachdem die Einwirkung auf Ketoxime oder Aldoxime erfolgt.

$$\text{I} \begin{cases} \text{a)} & C_6H_5.NH.C(S)ON{:}CH.R, \\ \text{b)} & C_6H_5.NH.C(S)ON{:}C(R)R'. \end{cases}$$

Die Aldoximadditionsprodukte zersetzen sich sofort nach ihrer Entstehung unter Bildung von Thiocarbanilid (bzw. Diarylthioharnstoffen), Kohlenoxysulfid und dem dem Oxim entsprechenden Nitril.

In geringerem Maße erleiden sie auch eine Autoxydation, die zu Schwefel und zu denselben Zerfallsprodukten führt.

Die Ketoximadditionsprodukte (Ib) wandeln sich durch einen Autoxydationsprozeß in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen — Carbanilidoketoxime (II) — um.

$$\text{II} \quad C_6H_5.NH.CO.ON{:}C.(R).R'.$$

In derselben Mitteilung wurde gezeigt, daß die α-Isonitrosoketone (Diacetylmonoxim, α- und β-Benzilmonoxim) Dimethylglyoxim, Benzhydroxamsäure und Isonitrosolävulinsäure mit den Senfölen nicht reagieren.

---

[1]) An. Obregia u. C. V. Gheorghiu, dies. Journ. [2] 228, 239 (1930); vgl. auch C. V. Gheorghiu, L'action des isosulfocyanates sur les oximes. (thèse), Ann. Sc. Univ. Jassy. XVI. 390—458 und Bull. Soc. Chim. France 41, 50 (1927).

Es war daher von Interesse zu erfahren, ob die Einführung einer Gruppe von negativem oder positivem Charakter in den Benzolkern eines aromatischen Oxims die Senföleinwirkung auf irgendwelche Weise ändert oder verhindert.

Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung des Phenylsenföls, sowie des ortho- und para-Tolylsenföls auf einige Nitrooxime, Aminooxime und auf ortho- und para-Chlorbenzaldoxime untersucht.

Die Nitrobenzantialdoxime (ortho, meta und para), m-Nitroanisaldoxim und m-Nitroacetophenonoxim reagieren mit Senfölen weder in der Kälte noch beim Erwärmen in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

Dieses Ausbleiben der Reaktion der Nitrooxime ist durch den negativen Charakter der Nitrogruppe verursacht.

So haben Michael und Cobb[1]) festgestellt, daß, während das Phenol mit Phenylisocyanat in der Kälte leicht reagiert, mit Nitrophenol eine Reaktion erst beim Erwärmen auf 150 bis 170° stattfindet, wobei nur Spuren eines Urethanderivats gewonnen werden konnten. Mit Pikrinsäure tritt überhaupt keine Einwirkung ein.

Was die isomeren Nitrophenole betrifft, haben W. Ostwald[2]), Alexeyeff und E. Werner[3]) gezeigt, daß o-Nitrophenol die stärkste saure Eigenschaft besitzt, dann kommt das para- und schließlich das meta-Derivat. Infolgedessen tritt beim o- und p-Nitrophenol mit Phenylisocyanat bei Zimmertemperatur keine Urethanbildung ein, sondern man beobachtet eine sehr allmählich verlaufende Polymerisation des Reagens, während sich beim meta-Derivat das entsprechende Urethan bildet.

Dasselbe gilt auch für Nitroaniline. Während Phenylisocyanat mit Anilin leicht reagiert, geht die Einwirkung auf Nitroaniline langsamer, und zwar dem Verlust an basischer Eigenschaft entsprechend, vor sich.

Nach Lellmann[4]) ist die Herabsetzung der basischen Eigenschaft des Anilins bei Einführung der Nitrogruppe in die

---

[1]) Ann. Chem. **363**, 64 (1908); Chem. Zentralbl. **1908**, II, S. 1723.
[2]) Dies. Journ. **32**, 354 (1885).
[3]) Bull. Soc. Chim. France (3) **2**, 717.
[4]) Zs. physik. Chem. **4**, 341.

ortho-Stellung bedeutend stärker als in die para-Stellung und bei dieser wieder größer als in der meta-Stellung.

Weiter hat Losanitsch[1]) gezeigt, daß Phenylsenföl mit o- und p-Nitroanilin sogar bei 220° nicht reagiert, während es mit m-Nitroanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur meta-Nitrothiocarbanilid bildet.[2])

In unserem Falle trat die Einwirkung auch bei den meta-Isomeren nicht ein.

Tatsächlich wurde das Fehlen der Reaktionsfähigkeit, wie oben erwähnt, bei m-Nitrobenzaldoxim und auch bei m-Nitroanisaldoxim und m-Nitroacetophenonoxim festgestellt. Hier sei daran erinnert, daß die Senföle eine geringere Reaktionsfähigkeit als die entsprechenden Isocyanate haben.

Während Phenylsenföl auf Nitrobenzaldoxime nicht einwirkt, gibt Phenylisocyanat mit diesen Oximen leicht Carbanilidooxime.[3])

In alkoholisch-alkalischem Medium (KOH) reagiert jedoch auch Phenylsenföl mit Nitrobenzaldoximen leicht. Es bilden sich aber nur Zersetzungsprodukte der direkten Additionsprodukte (Thiocarbanilidooxime), oder der durch Autoxydation entstehenden Carbanilidooxime.

Beispielsweise werden bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf p-Nitrobenzantialdoxim: p-Nitrobenzonitril, Carbanilid, Anilin, Kaliumthiosulfat und das ursprüngliche Oxim isoliert.

Diese Substanzen entstehen aus dem Additionsprodukt nach folgendem Schema:

$$(NO_2^1.C_6H_4.C^1H{:}NOCS.NH.C_6H_5) \xrightarrow{\text{Autoxydation}}$$

Thiocarbanilido-p-Nitrobenzantialdoxim

$$[NO_2.C_6H_4CH{:}NO.C(:N.C_6H_5)—S—S—(C_6H_5N:)C.ON{:}CH.C_6H_4.NO_2]$$

intermediäres Disulfid

$$\xrightarrow{+\,KOH\,+\,{}^1/_2\,O_2} NO_2.C_6H_4CH{:}NO.CONH.C_6H_5 + S_2O_3K_2.$$

Carbanilido-p-Nitrobenzantialdoxim

---

[1]) Ber. **14**, 2365 (1881).

[2]) Bruckner [(Ber. **7**, 1235 (1874)] hat gezeigt, daß Phenylsenföl kaum bei 100° mit meta-Nitranilin in Reaktion tritt.

[3]) H. Goldschmidt, Ber. **23**, 2163 (1890); H. Goldschmidt u. Kjellin, Ber. **24**, 2548 (1891); H. Goldschmidt u. W. H. von Rietschoten, Ber. **26**, 2100 (1893).

Das Autoxydationsprodukt — Carbanilido-p-Nitrobenzantialdoxim — erleidet sofort eine doppelte Zersetzung.

Es bildet sich Nitril und Carbanilid:

$$2\,NO_2C_6H_4CH:NO\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 = 2\,NO_2C_6H_4CN + CO(NHC_6H_5)_2 + H_2O + CO_2.$$

Ferner entstehen durch Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumhydroxyd, Anilin und Oxim:

$$NO_2C_6H_4CH:NO\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5 + H_2O = C_6H_5NH_2 + NO_2C_6H_4CH:NOH + CO_2$$

(H. Goldschmidt und C. Kjellin).[1])

Kaliumhydroxyd begünstigt also die Einwirkung des Phenylsenföls auf Nitrobenzaldoxime und gleichzeitig auch die Autoxydation und Zersetzung des Additionsproduktes. Im Falle des p-Nitrobenzantialdoxims wurde die Bildung des Thiocarbanilids durch direkte Zersetzung des Additionsproduktes nicht beobachtet. Dieses wurde aber bei dem o-Isomeren isoliert.

Bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf Chlorbenzaldoxime (p- und o-Isomere) haben wir, unserem Erwarten gemäß keine Reaktionsfähigkeit konstatiert.

Die Einführung von Chlor in den Benzolkern steigert den negativen Charakter einer Verbindung in geringerem Maße als die Nitrogruppe (vgl. die Dissoziationskonstante der Chlor- und Nitro-Benzoesäure[2]), jedoch vermindert sie die Reaktionsfähigkeit besonders bei der in der ortho-Stelle sich befindenden Gruppe.

In dieser Beziehung haben Georg Malcon Dyson, H. John Georg und R. Fergus Hunter[3]) gezeigt, daß die Einwirkung des Thiocarbonylchlorids auf die Chloraniline durch ein o-Chlor gehemmt, durch zwei aber vollkommen verhindert wird.

Bei den Aminooximen haben wir festgestellt, daß die in der para-Stellung befindliche Aminogruppe, die Einwirkung der Senföle auf die Oximgruppe vollkommen verhindert.

---

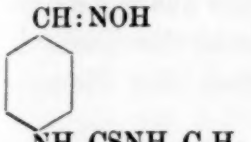
[1]) Ber. 24, 2548 (1891).

[2]) Dissoziationskonstante: Benzoesäure 0,005, m-Chlorbenzoesäure 0,015, o-Chlor- 0,132 und p-Chlor- 0,009, m-Nitrobenzoesäure 0,034, o-Nitro- 0,616 und p-Nitro- 0,039.

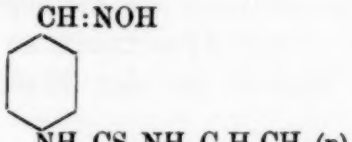
[3]) Journ. chem. Soc. London S. 3041 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 1000.

Eine Reaktion findet nur mit der Aminogruppe statt.

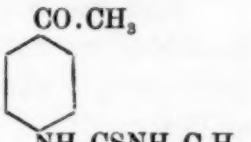
So bilden sich aus p-Aminobenzaldoxim mit Phenylsenföl und p-Tolylsenföl: Thiocarbanilido-p-Aminobenzaldoxim (III) und p-Thiocarbotoluido-p-Aminobenzaldoxim (IV).



III

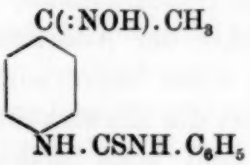


IV



V

VI



Analog gibt p-Aminoacetophenonoxim mit Phenylsenföl Thiocarbanilido-p-Aminoacetophenonoxim (VI).

Als Beweis dafür, daß die Senföle in Wirklichkeit in diesem Falle nur mit der Aminogruppe reagieren, haben wir das letztere Produkt (VI) durch Oximierung des aus Phenylsenföl und p-Aminoacetophenon entstehenden Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon (V) dargestellt.

Ja noch mehr: jene Carbanilidoaminooxime sind in Alkalien löslich (unter Bildung von Oximsalzen[1]) und mit Säuren fällbar.

Eine Ausnahme scheint die Reaktion von o-Tolylsenföl mit p-Aminobenzaldoxim zu bieten. Es entstehen in diesem Falle Di-o-tolylthioharnstoff und Schwefel neben einem Öl, das auch nach einem Monat nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Die Bildung der erwähnten Produkte zeigt, daß in diesem Falle auch die Oximgruppe reagiert, da jene Substanzen nur aus dem Produkt der Addition von Senföl an die Oximgruppe durch nachfolgende Zersetzung und Autoxydation zu entstehen vermögen (vgl. 1. Mitteilung).

---

[1]) Es wäre anzunehmen, daß die Salzbildung auch durch Fixierung des Metalls an den Schwefel nach Tautomerisierung der erwähnten Verbindungen in die Thiolform stattfindet. Die freie Aminogruppe müßte dann im Stande sein, lösliche Salze mit Säuren zu bilden, was aber nicht der Fall ist.

Auch beim m-Aminoanisaldoxim reagiert mit Phenylsenföl nur die Aminogruppe und es bildet sich: Thiocarbanilido-m-aminoanisaldoxim (VII)

VII $C_6H_3(CH{:}NOH)^1(NHCSNHC_6H_5)^3(OCH_3)^4$.

Sind die Wasserstoffatome der Aminogruppe des p-Aminobenzaldoxims durch Alkyle substituiert, so bleibt die Dialkylaminogruppe ohne Einfluß bei der Einwirkung des Phenylsenföls.

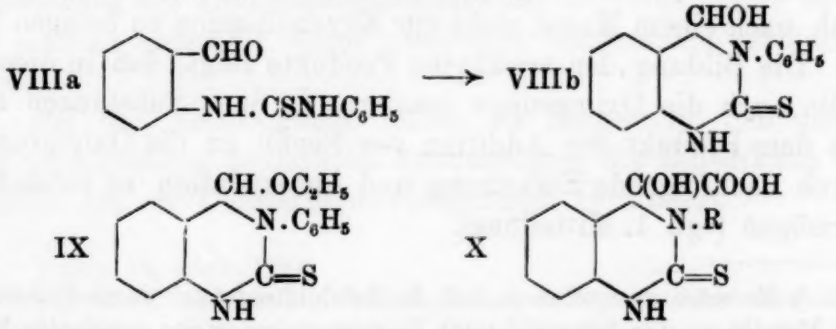
So reagiert p-Dimethylaminobenzaldoxim mit Phenylsenföl ebenso leicht wie die Benzaldoxime, aber es bilden sich nur die Zersetzungsprodukte der Additionsverbindung.

Die Einführung eines Säureradikals in die Aminogruppe eines Oxims verhindert die Einwirkung der Senföle vollkommen. So reagieren para- und auch ortho-Acetylaminobenzaldoxim mit Senfölen nicht.

Besonders interessant ist die Einwirkung der Senföle auf o-Aminobenzaldoxim. Phenylsenföl bildet mit diesem Oxim in alkoholischer Lösung unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung neben Schwefel und einem zur Untersuchung nicht geeigneten Öl ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 196°, mit Rotfärbung von 168°, ferner in kleiner Menge ein unlösliches Pulver vom Schmp. 212° (Rotfärbung).

Die beiden Verbindungen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe auf.

Das krystallinische Produkt von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}ON_2S$ erwies sich als: 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX)



das zuerst von A. Reissert und H. Schaaf[1]) durch Erwärmen

[1]) Ber. 59, 2494 (1926).

des Einwirkungsproduktes von Phenylsenföl auf Isatinsäure (X, $R = C_6H_5$) mit Alkohol dargestellt worden ist.

Das unlösliche Pulver zeigte die Zusammensetzung von 1 Mol. Aminobenzaldehyd + 1 Mol. Phenylsenföl (VIIIa).

Eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung haben A. Reissert und H. Schaaf beim Erwärmen des Einwirkungsproduktes von Phenylsenföl auf Isatinsäure (X, $R=C_6H_5$) in Benzol oder Xylol in mono- und dimolekularer Form erhalten, die sie als 2-Thio-3-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (VIIIb) betrachteten.

Unser unlösliches Produkt ist mit dem dimolekularen Produkt von A. Reissert und H. Schaaf identisch.

Die Bildung dieser Verbindungen (VIIIb u. IX) neben Schwefel kann man erklären, indem man annimmt, daß o-Aminobenzaldoxim mit 2 Mol. Phenylsenföl reagiert, und daß das zuerst gebildete Additionsprodukt — Dithiocarbanilido-o-aminobenzaldoxim (XI) — sofort eine Hydrolyse unter Bildung von Thiocarbanilido-o-aminobenzaldehyd (VIIIa) und Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet.

XI $C_6H_4(CH{:}NO.CS.NH.C_6H_5)^1(NH.CS.NH.C_6H_5)^2$.

Das zuerst vermutete Thiocarbanilidoderivat (VIIIa) bildet unter Ringschluß das Produkt VIIIb, das sich bei Gegenwart von Alkohol zu 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX) verestert.

Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet sofort die von R. Schiff[1]), Fr. Tiemann[2]) und L. Voltmer[3]) beobachtete charakteristische Zersetzung unter Schwefelabscheidung:

$$NH_2O.CS.NH.C_6H_5 = H_2O + S + CN.NH.C_6H_5.$$

Phenylcyanamid (bzw. seine Kondensationsprodukte), welches aus der erwähnten Zersetzung entstehen konnte, wurde nicht isoliert.

Vermutlich ist es im gebildeten Öl zurückgeblieben.

Auch Voltmer erhielt durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Hydroxylamin außer Schwefel ein schwer zu reinigendes Öl.

---

[1]) Ber. 9, 574 (1876).
[2]) Ber. 22, 1939 (1889).
[3]) Ber. 24, 378 (1891).

„Läßt man die Einwirkung des Hydroxylamins auf Phenylsenföl unter Erwärmen vor sich gehen, so erhält man unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel ein dunkles Öl, dessen Bestandteile höchst schwierig zu isolieren sind."

„Fertig gebildeter Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet Zersetzung schon bei längerem Aufbewahren."

Obwohl die Bildung der isolierten Produkte im Sinne dieser Auffassung zu erklären wäre, so könnte unter Heranziehung der Ergebnisse unserer früheren Arbeit, auch hier eine Autoxydation stattfinden.

Das Senföladditionsprodukt (XI) erleidet nach erfolgter Autoxydation eine doppelte Hydrolyse:

$$C_6H_4(CH{:}NO.CSNHC_6H_5)^1(NH.CSNHC_6H_5)^2 \xrightarrow{\text{Autoxydation}}$$
$$C_6H_4(CH{:}NO.CONH.C_6H_5)^1(NH.CSNH.C_6H_5)^2$$
$$\Big\downarrow \text{Hydrolyse } 2H_2O$$
$$C_6H_4(CH{:}O)^1(NH.CSNH.C_6H_5)^2 + CO_2 + NH_2OH + C_6H_5NH_2.$$

Es bildet sich neben Schwefel, Thiocarbanilido-o-aminobenzaldehyd (der unter Ringschluß erst in das Produkt VIII b, dann schließlich durch Esterifizierung in das Produkt IX umwandelt), Hydroxylamin, Kohlensäureanhydrid und Anilin.

Von diesen Produkten wurden außer den zwei ersten nur das Kohlendioxyd mit Sicherheit nachgewiesen.

Die Schwefelwasserstoffentwicklung beim Beginn der Einwirkung hat seine Ursache in einer Hydrolyse des Kohlenoxysulfids, das durch eine hydrolytische Zersetzung des direkten Additionsproduktes (XI) entsteht:

a) $C_6H_4(CH{:}NOCSNHC_6H_5)^1(NH.CS.NHC_6H_5)^2 + 2H_2O$
$= C_6H_4(CHO)^1(NHCSNHC_6H_5)^2 + NH_2OH + NH_2C_6H_5 + COS,$

b) $COS + H_2O = SH_2 + CO_2$.[1])

Die Anwesenheit des Anilins konnten wir, der sekundären Reaktionen wegen, nicht mit Sicherheit feststellen. Das Hydroxylamin ist unbeständig und sofort zersetzlich.[2])

---

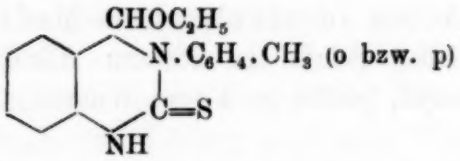
[1]) V. Meyer u. P. Jacobsohn, I, II, 1363 (1913).

[2]) Kotolow, Ber. 26, R. 761 (1893); Dunstan u. Dymond, Journ. Chem. Soc. London 51, 64 (1887); V. Meyer, Ann. Chem. 264, 126, 408 (1891).

Ein Beweis dafür, daß die Bildung der isolierten Produkte tatsächlich infolge einer Hydrolyse des Additionsproduktes vor oder nach der Autoxydation stattfindet, liegt darin, daß die Einwirkung des Phenylsenföls auf o-Aminobenzaldoxim in Lösungsmitteln, die keine Hydrolyse bewirken (Benzol, Äther) nicht eintritt.

Die Bildung des 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolins findet auch in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf o-Aminobenzaldehyds, und ebenso auf eine Anhydroverbindung des o-Aminobenzaldehyds[1]) statt.

Ortho- und para-Tolylsenföl reagieren in ähnlicher Weise mit o-Aminobenzaldoxim. Es ist aber hervorzuheben, daß in diesem Falle die Esterifizierungsfähigkeit derartig groß ist, daß nur die Äthylester des Tetrahydrochinozolinderivats: 2-Thio-3-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinozolin (XII) isolierbar sind.

XII 

Zwecks weiterer Identifizierung wurden diese Ester auch direkt aus Isatin und ortho- bezw. para-Tolylsenföl dargestellt. In diesem Falle bilden sich zuerst die betreffenden 2-Thio-3-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolincarbonsäuren (X, R=$C_6H_4CH_3$).

Diese wandeln sich nach mehrstündigem Erwärmen mit Alkohol durch Esterifizierung unter Kohlensäureanhydridentwicklung in die erwähnten, aus o-Aminobenzaldoxim erhaltenen Tetrahydrochinazolin-Derivate (XII) um.

Die bei der Einwirkung der Senföle auf o-Aminobenzaldoxim erhaltenen Produkte geben Halochromieerscheinungen mit Schwefelsäure und Überchlorsäure sowie Rotfärbung vor dem Schmelzen.

In gleicher Weise zeigen Halochromie mit Schwefelsäure

[1]) Vgl. die Fußnote bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf o-Aminobenzaldehyd (Versuchsteil).

o-Aminobenzaldehyd und seine Anhydroverbindung zum Unterschied von dem entsprechenden Oxim.

Erfahrungen über die Einwirkung von Senfölen auf m-Aminobenzaldoxim sowie des Phenylisocyanats auf die hier untersuchten Aminooxime werden wir in einer späteren Mitteilung veröffentlichen.

Versuchsteil

1. o-Nitrobenzantialdoxim und Phenylsenföl

a) Ein äquimolekulares Gemisch von 2 g Oxim[1]) und 1,62 g Phenylsenföl in 30 ccm Alkohol gelöst, wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 2 Wochen scheidet sich infolge Verdunsten des Lösungsmittels das unveränderte Oxim, durchtränkt von Senföl, aus. Eine Reaktion tritt selbst bei Erwärmen in benzolischer Lösung nicht ein. Ebensowenig reagieren o- und p-Tolylsenföle mit diesem Oxim.

b) Reaktion in alkalischem Medium. Man löst 2 g Oxim und 1,6 g Senföl in 20 ccm Alkohol und fügt 1,2 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 4 ccm Wasser, und 20 ccm Alkohol hinzu.

Nach einigen Stunden beginnen sich farblose Krystalle abzuscheiden.

Die nach 12 Stunden abfiltrierten Krystalle werden mit warmen Benzol behandelt und filtriert. Der in Benzol gelöste Teil gibt beim Zusatz von Ligroin nadelförmige Krystalle vom Schmp. 109°, die mit o-Nitrobenzonitril identisch sind.

Der auf dem Filter gebliebene unlösliche Teil wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. So gewinnt man Thiocarbanilid und eine kleine Menge Carbanilid.

Die wäßrige Lösung, die beim Waschen des in Benzol unlöslichen Teils erhalten wurde, zeigte sämtliche Reaktionen des Kaliumthiosulfats.

In der ursprünglichen alkoholischen Lösung wird nach Zusatz von Wasser und Filtrieren des noch abgeschiedenen Thiocarbanilids, das Anilin durch Chlorkalklösung nachgewiesen.

---

[1]) Darstellung: Gabriel, Ber. 15, 3067 (1882).

2. p-Nitrobenzantialdoxim[1]) und Phenylsenföl

Dieses Oxim reagiert weder in der Kälte noch bei Erwärmen in benzolischer Lösung mit Phenylsenföl.

In alkalischem Medium tritt die Einwirkung leicht ein; es bilden sich aber nur die Zersetzungsprodukte des Carbanilido-p-nitrobenzaldoxims.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir ausgeführt haben, führen wir folgende an:

Man löst 3,32 g Oxim und 2,7 g Phenylsenföl in 60 ccm Alkohol und fügt 1,8 g Kaliumhydroxyd, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzu.

Die Lösung nimmt eine rote Färbung an, und nach einigen Stunden (3—4 Stunden) setzen sich farblose Krystalle ab. Diese werden nach 24 Stunden abfiltriert und, um Ölspuren zu entfernen, mit Äther gewaschen. Durch Behandeln mit warmem Benzol erhält man aus dem Filtrat, nach Umkrystallisieren aus Wasseralkoholgemisch, p-Nitrobenzonitril vom Schmp. 147°.

Der in Benzol unlösliche Teil wird nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff aus Alkohol umkrystallisiert und erweist sich als Carbanilid vom Schmp. 235° (Mischungsprobe).

Zu der ursprünglichen Lösung gibt man Wasser und filtriert den entstehenden Niederschlag. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man noch eine kleine Menge Nitril und Carbanilid. Im Filtrat wurden Anilin und Kaliumthiosulfat nachgewiesen; durch Einleiten von Kohlendioxyd entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit p-Nitrobenzantialdoxim identisch war.

Wegen totaler Autoxydation des Senföladditionsproduktes wurde keine Bildung von Thiocarbanilid beobachtet.

3. m-Nitrobenzantialdoxim[1]) und Phenylsenföl

Dieses Oxim reagiert mit Phenylsenföl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen in benzolischer Lösung.

Im alkalischem Medium wurden, wie beim p-Isomer nur die Zersetzungsprodukte: Schwefel, Anilin, Carbanilid und Kaliumthiosulfat identifiziert.

---

[1]) Darstellung: Gabriel, Ber. **15**, 3067 (1882).

Auch Nitroanisaldoxim und m-Nitroacetophenonoxim reagieren mit Senfölen nicht.

4. o-Chlorbenzantialdoxim[1]) und Phenylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 3 g Oxim und 2,6 g Senföl in 25 ccm Alkohol gelöst, wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 2 Wochen scheidet sich infolge Abdunsten des Lösungsmittels das unveränderte Oxim, durchtränkt von Senföl, aus. Eine Einwirkung trat auch bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd nicht ein. Ebensowenig reagiert p-Chlorbenzantialdoxim in alkoholischer Lösung mit Phenylsenföl.

5. p-Aminobenzaldoxim und Phenylsenföl

Thiocarbanilido-p-Aminobenzaldoxim (III)

Zu einer Lösung von 1,4 g (1 Mol.) p-Aminobenzaldoxim[2]) in 20 ccm Alkohol fügt man 1,4 g (1 Mol.) Phenylsenföl hinzu. Schon nach 5 Minuten beginnt eine Abscheidung von gelblichen Krystallen.

Diese werden nach 7 Stunden abgesogen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Mikroskopische gelbe Nadeln. Schmp. 148° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkalien und durch Säure fällbar. Ausbeute fast quantitativ.

0,2195, 0,1985 g Subst.: 0,4925, 0,4487 g CO_2, 0,0931, 0,0842 g H_2O.

$C_{14}H_{13}ON_3S$	Ber. C 61,98	H 4,79
	Gef. „ 61,16, 61,69	„ 4,74, 4,74

Weitere Versuche im Verhältnis von 2 Mol. Phenylsenföl und 1 Mol. Oxim haben zu dem gleichen Ergebnis geführt.

Es ist bemerkenswert, daß die Einwirkung in benzolischer Lösung auch beim Erwärmen nicht eintritt.

6. p-Aminobenzaldoxim und p-Tolylsenföl

p-Thiocarbotoluido-p-Aminobenzaldoxim (IV)

1 g Oxim in 20 ccm wird in Alkohol gelöst und mit 2,2 g p-Tolylsenföl in 10 ccm Alkohol versetzt.

---

[1]) Darstellung: Erdmann u. Schwechten, Ann. Chem. **260**, 56 (1890).

[2]) Darstellung: Ber. **16**, 2001 (1883).

Nach 2 Stunden beginnt eine Abscheidung von schwachgelb gefärbten Krystallen. Nach 8 Stunden werden sie abgesaugt und aus Alkohol (schwer löslich) umkrystallisiert. Fast farblose mikroskopische Nadeln vom Schmp. 172—173° unter Gasentwicklung. Ausbeute fast quantitativ.

0,1574 g Subst.: 0,3633 g CO_2, 0,079 g H_2O.

$C_{15}H_{15}ON_3S$	Ber. C 63,15	H 5,26
	Gef. „ 62,94	„ 5,61

7. p-Aminobenzaldoxim und o-Tolylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 1 g Oxim und 2,2 g Senföl in 25 ccm Alkohol wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach ungefähr 6 Tagen (in anderen Versuchen nach 2 Wochen) beginnt eine Abscheidung von seidenglänzenden Krystallen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden nach Umkrystallisieren aus Alkohol als Di-o-tolylthioharnstoff erkannt. (Nachweis: Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzprobe). Bei der Umkrystallisation wurde auch eine kleine Menge Schwefel isoliert. In alkoholischer Lösung scheidet sich noch immer mehr Di-o-tolylthioharnstoff ab und es bleibt dann ein gelbes Öl zurück, das selbst nach 2 Monaten nicht zur Krystallisation zu bringen war.

8. p-Aminoacetophenonoxim und Phenylsenföl

Thiocarbanilido-p-Aminoacetophenonoxim (VI)

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,5 g p-Aminoacetophenonoxim[1]) und 1,3 g Senföl wird in 40 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und 12 Stunden später scheidet sich das Thiocarbanilidoderivat ab, das aus Alkohol umkrystallisiert, mikroskopische Blättchen bildet. Es zersetzt sich bei 165—170°, unter Rotfärbung und Gasentwicklung.

Löslich in Alkalien und durch Säuren fällbar. Ausbeute fast quantitativ:

0,1776 g Subst.: 0,4094 g CO_2, 0,0789 g H_2O. — 0,1635 g Subst.: 0,1278 g SO_4Ba (Pringsheim).

$C_{15}H_{15}ON_3S$	Ber. C 63,15	H 5,26	S 11,23
	Gef. „ 62,85	„ 4,96	„ 11,30

[1]) Darstellung: Münchmeyer, Ber. 20, 512 (1887).

Versuche im Verhältnis von 1 Mol. Oxim und 2 Mol. Senföl führten zu dem gleichen Resultat.

Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon (V)

Um zu zeigen, daß das Phenylsenföl tatsächlich mit der Aminogruppe reagiert, haben wir das Einwirkungsprodukt von Phenylsenföl auf p-Aminoacetophenon (V) oximiert. Man erhält dieselbe Substanz wie bei der Einwirkung auf das Oxim.

0,8 g p-Amidoacetophenon in 10 ccm warmen Alkohols gelöst, werden mit 0,8 g Phenylsenföl gemischt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Nach 24 Stunden scheidet sich Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon in farblosen Krystallen aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163—164° schmelzen.

0,2113 g Subst.: 0,5175 g CO_2, 0,1018 g H_2O.

$C_{15}H_{14}ON_2S$	Ber. C 66,66	H 5,18
	Gef. „ 66,70	„ 5,39

Das Thiocarbanilidoderivat (V) wird mit Alkohol befeuchtet (schwer löslich) und mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt.

Bei Hinzufügen von wäßriger Natronlauge löst sich das Thiocarbanilidoderivat mit schwach gelber Färbung und bei Salzsäurezusatz scheidet sich ein krystallinisches Produkt aus. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol bilden sich, in Natronlauge lösliche, farblose Blättchen, die unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 165—170° sich zersetzen.

Die Mischprobe mit Thiocarbanilido-p-aminoacetophenonoxim (VI) zeigt dieselbe Zersetzung bei 165—170°.

9. m-Aminoanisaldoxim und Phenylsenföl

m-Aminoanisaldoxim, $C_6H_3(CH{:}NOH)^1(NH_2)^3(OCH_3)^4$ wurde durch Reduktion mit Amoniumsulfid aus m-Nitroanisaldoxim (Schmp. 166°) dargestellt.

Das Reduktionsprodukt bildet nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 132—133°.

0,2784 g Subst.: 0,5852 g CO_2, 0,1589 g H_2O.

$C_8H_{10}O_2N_2$	Ber. C 57,83	H 6,06
	Gef. „ 57,35	„ 6,38

Thiocarbanilido-m-aminoanisaldoxim (VII)

Eine Lösung von 1 g (1 Mol.) m-Aminoanisaldoxim und 1,6 g (2 Mol.) Phenylsenföl in 50 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die anfangs klare Lösung scheidet nach ungefähr 12 Stunden gelbliche Krystalle aus. Nach Absaugungen und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schwach gelb gefärbte breite Nadeln vom Schmelzpunkt 152° unter Gasentwicklung. Sie lösen sich in Alkalilauge und fallen durch Säuren wieder aus.

0,2131 g Subst.: 0,5117 g CO_2, 0,1015 g H_2O.

$C_{15}H_{15}O_2N_3S$	Ber. C 59,80	H 4,98
	Gef. „ 59,86	„ 4,87

Ausbeute 1,2 g.

Zum Schluß scheidet sich in alkoholischer Lösung mit durchdringendem Senfölgeruch noch eine kleine Menge des Thiocarbanilidderivates ab.

10. Dimethylaminobenzaldoxim und Phenylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,6 g Oxim und 1,35 g Senföl in 40 ccm Alkohol gelöst, wird bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Nach etwa 12 Stunden beginnt, wie bei den Benzaldoximen, eine Ausscheidung von Thiocarbanilid und Schwefel. Man gibt 24 Stunden später Wasser hinzu, filtriert und trennt die erwähnten Produkte durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterläßt eine geringe Menge eines schwach gelb gefärbten Öles, indem sich weiter noch ein wenig Thiorcarbanilid und Schwefel abscheiden.

Reinigung und Identifizierung dieses Öls ist wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt worden. Entsprechend der Ähnlichkeit der Einwirkung mit dem Benzaldoxim, ist höchstwahrscheinlich p-Dimethylaminobenzonitril in diesem Öle enthalten.

* * *

p-Acetylaminobenzaldoxim reagiert ebensowenig wie das ortho-Isomere mit Senfölen.

11. o-Aminobenzaldoxim und Phenylsenföl

2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX)

2-Thio-3-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (VIIIa)

Zu einer Lösung von 4 g (1 Mol.) o-Aminobenzaldoxim[1]) in 60 ccm Alkohol fügt man 8 g (2 Mol.) Phenylsenföl, in 10 ccm Alkohol gelöst, hinzu.

Nach ungefähr einer Stunde tritt eine, mit Bleiacetatpapier erkennbare, schwache Schwefelwasserstoffentwicklung ein.

24 Stunden später scheiden sich aus der Lösung Schwefelkrystalle sowie ein schwach gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Filtrieren gewinnt man 0,9 g Rohprodukt.

Von Tag zu Tag lassen sich weitere 2 g, 1,0 g, 1,2 g, 1,8 g Rohprodukt von stets weniger ausgeprägt gelber Farbe isolieren. Im ganzen 6,9 g. Zuletzt bleibt ein viscoses, bräunlichrotes Öl zurück, das sich in ein glasartiges Harz umwandelt.

Durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, um Schwefel zu entfernen, gibt das Rohprodukt nach zahlreichem Umkrystallisieren eine kleine Menge eines unlöslichen Pulvers vom Schmp. 212° mit Rotfärbung, sowie ein in prismatischen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 196° mit Rotfärbung über 168°.

Letztere Verbindung, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln — Alkohol, Benzol, Aceton u. a. — ist in kaltem Pyridin, sowie in warmer Essigsäure löslich.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die sich auf Zusatz von wenig Wasser oder Alkohol noch vertieft; bei weiterem Wasserzusatz scheidet sich die Substanz unverändert aus. Halochromie tritt auch mit Überchlorsäure ein.

Zufolge der Analyse — Aussehen, Halochromieerscheinung, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt — erweist sich dieses Produkt identisch mit 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-

---

[1]) Darstellung: Gabriel, Meyer, Ber. 14, 2339 (1881).

1,2,3,4-chinazolin (IX), das zum erstenmal von A. Reissert und H. Schaaf[1]) durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Isatin und Esterifizierung der daraus entstehenden Säure (X, R = C_6H_5) mit Äthylalkohol dargestellt wurde.

0,1507, 0,1382 g Subst.: 0,3766, 0,3441 g CO_2, 0,0776, 0,0704 g H_2O. — 0,1730 g Subst.: 14,7 ccm N (24°, 748 mm). — 0,1101 g Subst.: 0,0908 g SO_4Ba.

$C_{16}H_{16}ON_2S$	Ber. C 67,55	H 5,67	N 9,86	S 11,28
	Gef. „ 68,16, 67,91	„ 5,76, 5,70	„ 9,48	„ 11,32

Die Elementaranalyse des in Alkohol unlöslichen Produktes vom Schmp. 212° entspricht dem Thiocarbanilido-o-aminobenzaldehyd (2-Thio-3-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin) (VIIIa bzw. VIIIb).

0,1488, 1232 g Subst.: 0,3581, 0,3185 g CO_2, 0,0663, 0,0621 g H_2O.

$C_{14}H_{12}ON_2S$	Ber. C 65,58	H 4,72
	Gef. „ 65,63, 65,66	„ 4,98, 4,65

Reissert und Schaaf — a. a. O. — geben für das Dimere dieses Produktes den Schmp. 215° an.

Aller Wahrscheinlichkeit nach erleidet das zuerst gebildete, in Alkohol unlösliche Produkt, infolge des wiederholten Umkrystallisierens eine Esterifizierung, um sich in die Äthoxylverbindung umzuwandeln (IX).

Schon Reissert und Schaaf zeigten, daß das dimolekulare Chinazolinderivat (VIIIb) bei längerem Kochen mit viel Alkohol in das Ester (IX) übergeht.

Anderweitige Produkte und besonders das Thiocarbanilid ließen sich weder hier noch bei zahlreichen anderen Versuchen identifizieren.

Die Einwirkung tritt in ätherischer Lösung in der Kälte oder in benzolischer Lösung bei Erwärmen unter Rückflußkühler nicht ein.

Für einen anderen Versuch wurde ein Gemisch von 0,5 g o-Aminobenzaldoxim und 1 g Phenylsenföl in 10 ccm Alkohol gelöst und in einem mit Stopfen und Entwicklungsrohr versehenen Probierglas sich selbst überlassen. Das Entwicklungsrohr wird mit zwei kleinen Waschflaschen und einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die erste Waschflasche enthält Baryt-

[1]) Ber. 59, 2498 (1926).

wasser, die zweite eine wäßrige Silbernitratlösung. Nach etwa 7 Stunden bildet sich in der ersteren eine sehr kleine Haut von Bariumcarbonat.

Erst nach 24 Stunden beginnt eine Ausscheidung von Schwefelkrystallen in der rot gewordenen Lösung und 2 Tage später konnte man im Probierglas kleine Glasblasen und an dem Entwicklungsrohr im Barytwasser einen reichlichen Niederschlag beobachten. (CO_2- und COS-Anwesenheit[1]).)

Wenn nun die Waschflasche mit Silbernitratlösung mit dem Probierglas direkt in Verbindung gesetzt wird, so bildet sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid.

Aus dem Probierglas isoliert man, wie beim vorigen Versuche, neben Schwefel auch 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1, 2, 3, 4-chinazolin (IX).

12. o-Aminobenzaldehyd und Phenylsenföl

2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1, 2, 3, 4-chinazolin (IX)

Ein äquimolekulares Gemisch von 1 g frisch dargestelltem Aminobenzaldehyd[2]) und 1,1 g Phenylsenföl wird in 25 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 3 Tagen beginnt eine Abscheidung von farblosen Krystallen, welche nach Filtrieren und Waschen mit Äther auf einer Tonplatte, aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 196° (Rotfärbung), dem Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nach, identisch mit dem aus o-Aminobenzaldoxim und Senföl dargestelltem: 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1, 2, 3, 4-chinazolin (IX).

0,1878 g Subst.: 0,1538 g SO_4Ba.

$C_{16}H_{16}ON_2S$ Ber. S 11,28 Gef. S 11,27

Rote Färbung mit Schwefel- und Überchlorsäure.

Auch das o-Aminobenzaldehyd und seine Anhydroverbindung zeigen mit Schwefel Halochromie.[3])

---

[1]) Klason, dies. Journ. [2], 36, 64—71 (1887).

[2]) Darstellung: E. Bamberger u. E. Demuth, Ber. 34, 1329 (1901).

[3]) Bei der Darstellung des o-Aminobenzaldehyds nach der Vorschrift von E. Besthorn u. B. Geisselbrecht [Ber. 53, 1026 (1929)],

13. o-Aminobenzaldoxim und o-Tolylsenföl

2-Thio-3-o-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII)

Ein Gemisch von 1,2 g o-Aminobenzaldoxim und 2,7 g o-Tolylsenföl in 20 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 2 Tagen beginnt eine Abscheidung von Schwefelkrystallen und etwas später auch von farblosen Krystallen.

Das Krystallgemisch wird nach 3 Tagen abgesaugt, mit warmen Alkohol behandelt und filtriert. Auf dem Filter bleiben neben Schwefel auch farblose Krystalle zurück. Zur Entfernung des Schwefels wird mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in warmem Alkohol gelöst. Aus den beiden alkoholischen Lösungen erhält man in Rosetten angeordnete, prismatische Krystalle vom Schmp. 228—230° unter Rotfärbung bei 180°: Das aus der Mutterlauge erhaltene Rohprodukt wurde in Pyridin gelöst und vom Schwefel abfiltriert.

Durch Wasserzusatz bis zur Trübung scheiden sich farblose Krystalle mit dem Schmp. 221° aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 228—230° schmelzen, wie das zuerst erhaltene Produkt.

---

haben wir nach Destillieren, Neutralisieren mit Oxalsäure und Ausziehen mit Äther, statt o-Aminobenzaldehyd ein in Alkohol schwer lösliches Produkt vom Schmp. 201—202° erhalten, das mit Schwefelsäure Halochromie zeigte. Mit Phenylsenföl in Gegenwart von viel Alkohol ergibt sich nach 2 Monaten wiederum 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1, 2, 3, 4-chinazolin (IX) (Mischprobe).

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Reduktionsprodukt des o-Nitrobenzaldehyds mit Anhydro-tris-o-aminobenzaldehyd, beschrieben von F. Seidel [Ber. 59, 1894 (1926)], identisch ist. Dieser Verfasser gibt für diese Substanz nach mehrfachem Umlösen in Aceton und Einmengen des Lösungsmittels den Schmp. 235°. Bei einer anderen Darstellung erhielt er diese Verbindung mit dem Schmp. 160—175°, in anderen mit dem Schmp. 190—220° und nur nach vielmaliger Reinigung stieg der Schmp. auf 235°. Die Verbindung von Seidel nimmt in konz. Schwefelsäure, wie unser Produkt rote Färbung an. Mit Phenylhydrazin gibt es das Phenylhydrazon des o-Aminobenzaldehyds, wie unser Produkt mit Phenylsenföl denselben aus Aminobenzaldehyd erhaltenen Ester des Tetrahydrochinazolins bildet.

Nach Seidel hat sich auch technischer o-Aminobenzaldehyd als Anhydro-tris-o-aminobenzaldehyd erwiesen.

Mit Schwefelsäure Halochromie.

0,2095 g Subst.: 0,5252 g CO_2, 0,1087 g H_2O.

$C_{17}H_{18}ON_2S$	Ber. C 68,52	H 6,04
	Gef. „ 68,38	„ 5,80.

Ausbeute 2 g.

Bei einem anderen Versuche wurde aus der letzteren Mutterlauge nach Trennen des Tetrahydrochinazolinderivats auch eine kleine Menge von Di-o-tolylthioharnstoff isoliert.

In Acetonlösung wurde auch nach einer Woche keine Einwirkung bemerkt. Nach Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol scheidet sich später (nach 24 Stunden) ein Krystallgemisch aus.

Nach Absaugen und Waschen mit Schwefelkohlenstoff löst man die Krystalle in warmem Pyridin (schwer löslich). Schmelzpunkt 218—219°, mit Rotfärbung bei 190°. Nach erneutem Umkrystallisieren schmelzen sie bei 228—230° und die Mischschmelzprobe mit dem Präparat der ersten Darstellung (XII) ergibt keine Depression.

In diesem Falle hat also die Esterifizierung des zuerst gebildeten Thiocarbotoluido-o-aminobenzaldehyd schon während der Einwirkung und nicht bei Umkrystallisieren stattgefunden.

Es gelang uns nicht, das zuerst gebildete 2-Thio-3-o-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1, 2, 3, 4-chinazolin zu isolieren.

14. 2-Thio-3-o-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1, 2, 3, 4-chinazolincarbonsäure (X, R=C_6H_4—CH_3 (o))

Zur weiteren Identifizierung des Tetrahydrochinazolinderivats (XII) wurde es aus Isatin und o-Tolylsenföl nach Reissert und Schaaf (a. a. O.) mittels der beim Phenylsenföl benutzten Methode dargestellt.

Eine Lösung von 3,5 g Isatin in 14 ccm n/2-Natronlauge wird mit 7,5 g o-Tolylsenföl in 40 ccm Alkohol versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Darauf wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gemischt und mit Äther ausgezogen. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird zur Trennung von unverändert gebliebenem Isatin in kalter Sodalösung aufgenommen, filtriert und wieder mit Salzsäure gefällt.

Man erhält die Säure (X, R=$C_6H_4CH_3$ (o)) als ein schwachgelbes Krystallpulver. Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbt sie sich rot bei 120—130° und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 138—145°.

0,2120 g Subst.: 0,4732 g CO_2, 0,9905 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$	Ber. C 61,14	H 4,45
	Gef. „ 60,87	„ 4,77

Diese Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und verwandelte sich bei Erwärmen der alkoholischen Lösung am Rückflußkühler während 5 Stunden in die schwerlösliche Äthoxylverbindung des Tetrahydrochinazolinderivates (XII), das auch bei der Einwirkung des o-Tolylsenföls auf o-Aminobenzaldoxim erhalten wurde. Farblose prismatische Nadeln, die zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Sie schmelzen bei 228—230° und zeigen in Mischung mit 2-Thio-3-o-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII) keine Schmelzpunktdepression.

0,1422 g Subst.: 0,3563 g CO_2, 0,0822 g H_2O.

$C_{17}H_{18}ON_2S$	Ber. C 68,52	H 6,04
	Gef. „ 68,36	„ 6,30

15. o-Aminobenzaldoxim und p-Tolylsenföl

2-Thio-3-p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII). (Erste Darstellung)

Eine Lösung von 2,4 g p-Tolylsenföl und 1 g Oxim in 60 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Einwirkung findet in ähnlicher Weise wie mit Phenylsenföl statt.

Aus dem Rohprodukt erhält man nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol neben Schwefel auch: 2-Thio-3-p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII) in prismatischen Nadeln, die sich zu büschelförmigen Aggregaten vereinigen. Schmp. 169—171° mit Rotfärbung bei 145°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; in warmem Benzol schwer löslich mit einer schwach violetten Färbung, die beim Erkalten verschwindet. Mit Schwefelsäure und Überchlorsäure rote Halochromie.

0,1721 g Subst.: 0,4340 g CO_2, 0,0957 g H_2O.

$C_{17}H_{18}ON_2S$	Ber. C 68,52	H 6,04
	Gef. „ 68,82	„ 6,22

Zweite Darstellung des Produktes XII

0,5 g o-Aminobenzaldehyd und 0,8 g p-Tolylsenföl werden in 10 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Einwirkung geht langsam vor sich, erst nach 5 Tagen scheiden sich Krystalle von Aussehen und Verhalten der aus dem Oxim dargestellten Tetrahydrochinazolinverbindung aus. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz lag bei 169—171° und der Mischschmelzpunkt der auf die beiden Arten dargestellten Substanzen lag bei der gleichen Temperatur.

16. 2-Thio-3-p-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolincarbonsäure (X, R=$C_7H_4CH_3$ p)

Zur weiteren Identifizierung der Äthoxyverbindung des Chinazolinderivates (XII) wurde es auch nach Reissert und Schaaf (a. a. O.) aus Isatin und p-Tolylsenföl dargestellt.

Wenn man unter denselben Bedingungen wie bei o-Tolylsenföl arbeitet, so erhält man die Säure X, R=$C_6H_4CH_3$ p als ein fast farbloses Krystallpulver vom Schmp. 153—155° unter Zersetzung (Rotfärbung bei 130°). Mit Schwefelsäure rote Färbung.

0,1632 g Subst.: 0,3652 g CO_2, 0,0641 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$	Ber. C 61,14	H 4,45
	Gef. „ 61,00	„ 4,39

Diese Säure geht bei längerem Kochen (7 Stunden) mit viel Alkohol am Rückflußkühler in das auch aus p-Tolylsenföl und o-Aminobenzaldoxim dargestellte 2-Thio-3-p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin über. Schmelzpunkt 169—171° unter Rotfärbung bei 145°. In Mischung mit der aus dem Oxim dargestellten Verbindung trat keine Schmelzpunktdepression ein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. An. Obregia für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen warmen Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy

Zur Kenntnis der Ketoxime und ihrer Carbanilidoderivate

Von **An. Obregia** und **C. V. Gheorghiu**

(Eingegangen am 30. August 1930)

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) haben wir eine charakteristische Reaktion der Aldoxime beschrieben, die darin besteht, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Senfölen das leicht nachweisbare Kohlenoxysulfid bilden. Ketoxime zeigen diese Reaktion nicht. Im folgenden soll über eine nur bei Ketoximen eintretende Reihe von Umsetzungen berichtet werden. Wir haben a. a. O. mitgeteilt, daß Ketoxime mit Senfölen unter Autoxydation glatt in die Goldschmidtschen Carbanilidoketoxime übergehen; ein Verhalten, das jene Verbindungen von den Aldoximen unterscheidet, die, wenn überhaupt, nur in alkalischem Medium in Carbanilidoderivate übergehen.

Nach Abschluß jener Arbeit fanden wir dann noch eine leicht ausführbare Reaktion, die die Erkennung der Carbanilidoketoxime gestattet; das ist ihre Spaltung durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Isocyanatdibromid (Carbanildibromid), einer Substanz, die vermöge ihrer leichten Abgabe von Brom bequem nachzuweisen ist.

Fügt man zu einer chloroformischen Lösung von z. B. Carbanilidomethyläthylketoxim eine ebensolche von Brom bis die Gelbfärbung bestehen bleibt, so scheidet sich, vornehmlich beim Reiben mit dem Glasstabe, ein feinkrystallinischer, beim Schütteln Wellen bildenden Niederschlag aus. Diese mit Chloroform gewaschenen und auf Ton abgepreßten, silberglänzende zusammenhängende Kryställchen sind nur kurze Zeit

[1]) Dies. Journ. (2) **128**, 239 (1930).

haltbar; schon nach einigen Stunden spalten sie Brom ab unter Zurücklassung von Carbanilid (Diphenylharnstoff).

Dieses Phenylisocyanatdibromid ist bereits von F. Gumpert[1]) aus den Komponenten dargestellt worden, und Th. Curtius[2]) hat die gleiche Substanz aus Benzoylazid und Brom in siedendem Chloroform hergestellt:

$$C_6H_5.CO.N_3 + Br_2 = C_6H_5.N(Br_2).CO + N_2.$$

Die Analyse der von uns hergestellten Substanz, ebenso wie die von den genannten Autoren beschriebene leichte Bromabspaltung, bestätigte die Identität.

0,2830 g Subst.: 14 ccm N (27°, 746 mm).

$C_7H_5ONBr_2$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,31.

Die Bildung des Phenylisocyanatdibromids aus dem erwähnten Ketoximderivat kann man folgendermaßen formulieren:

$$C_6H_5.N:C(OH).O.N:C(CH_3).C_2H_5 + Br_2$$

$$= C_6H_5.N(Br)—C(Br)(O—H)—O—N:C(CH_3).C_2H_5$$

$$= C_6H_5.NBr.C(Br):O + HON:C(CH_3).C_2H_5.$$

Bei allen bisher geprüften Carbanilidoketoximen (Carbanilido-Dimethyl-, Diäthyl-, Methylisobutyl- und Methylphenyl-Ketoxim) wurde mittels Brom dasselbe Phenylisocyanatdibromid gewonnen; andere analoge Carbanilidoketoxime werden noch untersucht. Wir glauben aber jetzt schon behaupten zu können, daß es sich hier um eine allgemeine Reaktion jener Klasse von Verbindungen handelt.

Die infolge der schon erwähnten Selbstzersetzung des Carbanildibromids eintretende Bildung von freiem Brom läßt sich zu einem analytischen Nachweis der Carbanilidoketoxime benutzen: man trägt das mit Chloroform gut ausgewaschene Dibromid in wäßrige Jodkaliumlösung ein und fügt Chloroform oder Schwefelkohlenstoff hinzu; das nach der Gleichung

$$C_6H_5—NBr.C(:O)Br + 2KJ = C_6H_5N:C:O + 2KBr + J_2$$

[1]) Dies. Journ. (2) **32**, 296 (1885).

[2]) Dies. Journ. (2) **50**, 291 (1894); **52**, 215 (1895); Ber. **27**, 780 (1894).

in Freiheit gesetzte Jod löst sich mit violetter Farbe in dem Chloroform oder CS_2.

Da überschüssiges Brom auf das Carbanildibromid weiter substituierend wirkt[1]), muß man es gleich nach seiner Bildung filtrieren und am besten nur die zuerst ausfallenden Anteile für die beschriebene Reaktion verwenden.[2])

Die beschriebene Reaktion hat gewisse Ähnlichkeit mit der Reaktion, die K. H. Meyer zum Nachweis und zur Bestimmung der Enolform bei tautomeren Verbindungen wie Acetessigester, ausgearbeitet hat.[3]) In beiden Fällen entstehen durch Bromaddition an Doppelbindungen Dibromide, die weiter zerfallen. Während aber bei der K. H. Meyerschen Reaktion sich dabei aus dem nicht faßbaren Dibromid ein Bromketon neben HBr bildet, das mit Jodkalium umgesetzt wird, entsteht bei unserer Reaktion unter Aufspaltung des ursprünglichen Bromadditionsproduktes das isolierbare feste Phenylisocyanatdibromid, das als solches mit Jodkalium zur Reaktion gebracht wird.

Nach dem eingangs Gesagten läßt sich die von uns aufgefundene Reaktion zur Charakterisierung der einfachen Ketoxime[4]) auswerten.

Man verfährt folgendermaßen: Etwa 1 g Ketoxim wird mit der 1—$1^1/_2$ fachen Menge Phenylsenföl vermischt und in einer Schale an der Luft stehen gelassen. Nach 12—20 Stdn. wäscht man die gebildete mit etwas gelbem Öl durchtränkte Krystallmasse mit Ligroin, dann auf einer Tonplatte mit wenig Alkohol, löst sie im Probierglas in Alkohol und filtriert vom Schwefel ab. Der in dem Filtrat durch Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert und dann getrocknet. Man löst das Carbanilidoketoxim in wenig Chloroform und gibt Brom, ebenfalls in Chloroform ge-

---

[1]) F. Gumpert, a. a. O.

[2]) Man könnte überschüssiges Brom mit alkalischer β-Naphthol-Lösung entfernen.

[3]) Ann. Chem. **360**, 212 (1911); K. H. Meyer u. Kappelmeyer, Ber. **44**, 27 (1911); Ber. **45**, 2843 (1912).

[4]) Die Ketoxime mit gemischten Funktionen, wie Isonitrosoketone kommen nicht in Betracht, weil sie mit Senfölen keine Carbanilidoketoxime bilden.

löst, hinzu. Der beim Reiben entstehende feinkrystallinische Niederschlag wird auf einem Filter gut mit Chloroform ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und in Jodkaliumlösung eingetragen. Eine violette Färbung von zugefügtem Chloroform oder CS_2 beweist, daß ursprünglich ein Ketoxim vorhanden war.

Da die Ausbeute an Carbanilidoketoxim keine sehr gute ist, muß man, wie oben angegeben, von etwa 1 g Substanz ausgehen.

Da Aldoxime die beschriebene Reaktion nicht zeigen, haben wir hier eine Unterscheidungsreaktion von Ketoximen gegenüber Aldoximen. Bloß zu diesem Zwecke muß man sich der Senföle bedienen.

Handelt es sich nur um Charakterisierung der Ketoxime allein, so kann man zu ihrer Überführung in die Carbanilidoderivate besser nach H. Goldschmidt Phenylisocyanat verwenden und sonst wie oben verfahren.

Jassy, im Juli 1930.

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)

Das Auftreten von Peroxyd in Rohdioxan

Von **Ernst Eigenberger**

(Eingegangen am 13. März 1931)

In jüngerer Zeit wurde wiederholt auf die besondere Eignung von Dioxan als Lösungsmittel auch für Laboratoriumszwecke hingewiesen. L. Anschütz und W. Broeker[1]) empfehlen Dioxan insbesondere für Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung und geben ein Reinigungsverfahren an, das aus technischem Dioxan mit 33 prozent. Ausbeute ein Reinprodukt liefert.

Die Verwendung des gebräuchlichen Dioxanes[2]) im hiesigen Laboratorium als Lösungsmittel für empfindliche Substanzen stieß auf Schwierigkeiten, die durch das Auftreten von Peroxyd im Dioxan ihre Erklärung fanden. Im Rohdioxan wurde ein Gehalt von 0,25 % aktiven Peroxydsauerstoffs bestimmt. Auch das nach dem Reinigungsverfahren von Anschütz und Broeker durch Behandeln mit Natrium und sorgfältige fraktionierte Destillation gereinigte Produkt bildete bei Luft- und Lichteinwirkung wieder Peroxyd.

Schon Faworski[3]) beschreibt Äthylenacetal als Begleiter des Dioxanes bei der Darstellung aus Glykol. Anschütz und Broeker erwähnen die Schwierigkeit einer Trennung des Dioxanes vom verunreinigenden Acetal, weshalb sie zur Destillation den Hahnschen Destillieraufsatz verwenden. Es ist

[1]) L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 59, 2844 (1926). Daselbst auch umfassende Literaturzusammenstellung über Dioxan.

[2]) Durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie gelangte unser Institut im Frühjahr 1930 in den Besitz von Dioxan, auf welches sich die in vorliegender Abhandlung über Rohdioxan gemachten Angaben beziehen.

[3]) A. Faworski, Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 15.

nun naheliegend, zu fragen, ob das Dioxan selbst, oder aber das verunreinigende Äthylenacetal zur Peroxydbildung neigt. Zur Entscheidung mußte ein Weg zur Gewinnung von absolut acetalfreiem Dioxan gefunden werden. Da allgemein Acetale leicht durch wäßrige Säuren verseift werden, war es naheliegend, diese Methode zur Entfernung der Verunreinigungen anzuwenden, die tatsächlich zu dem gewünschten Erfolge führte. Äthylenacetal ist schon durch längeres Kochen mit n/10-Salzsäure verseifbar, verdünntere Säure wirkt unvollständig. Am geeignetsten zur Verseifung ist etwa normale Salzsäure. Es gelingt auf diese Weise nach Abscheidung durch Ätzkali und Trocknen über Natrium ein reines Dioxan in rund 80prozent. Ausbeute aus dem Rohprodukt zu gewinnen. Dieses Reindioxan wurde neben einer Vergleichsprobe von reinem Äthylenacetal unter Durchleiten von Sauerstoff längere Zeit belichtet. Während das Äthylenacetal 1 % aktiven Peroxydsauerstoff gebildet hatte, war das Dioxan vollkommen frei von Peroxyd geblieben. Dies spricht dafür, daß reines Dioxan zur Peroxydbildung nicht befähigt ist.[1])

Reines acetalfreies Dioxan schmilzt bei 12,5—13,0°.[2]) D_4^{20}:1,0332. Der Siedepunkt stimmt mit dem überein, den Makowiecki[3]) und ebenso Anschütz und Broeker für reines, durch Destillation gereinigtes Dioxan angeben (Sdp. 760:101,2—101,4°). Der Schmelzpunkt, der um 1,5 bis 2° höher liegt als der von den zitierten Autoren angegebene, ist das empfindlichste Kriterium für die Reinheit. Die Molekularrefraktion, aus welcher Anschütz und Broeker auf die Reinheit ihres Präparates schlossen, wurde nicht neuerdings bestimmt, da nach allem keine Änderung zu erwarten ist. Eine

---

[1]) N. A. Milas, Chem. Zentralbl. 1931, I, S. 1870, berichtet über eine Peroxydbildung des Dioxanes. Hierüber und über die Peroxydbildung beim Äthylenacetal soll nach Abschluß der Untersuchungen berichtet werden.

Zur Spaltung des Äthylenacetales durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure ist nicht etwa der Umweg über das Peroxyd erforderlich, wie aus der Verseifbarkeit peroxydfreien Äthylenacetales bei völligem Lichtausschluß in absoluter Kohlensäureatmosphäre hervorgeht.

[2]) Bei Schmelzpunktsbestimmung nach Landolt mit eingesenktem Thermometer: 13,0°.

[3]) A. Makowiecki, Chem. Zentralbl. 1908, II, S. 1567.

Nachprüfung der molekularen Gefrierpunkterniedrigung mit reinem Dioxan gab im Mittel K/100:48,0, gegenüber dem früheren Wert K/100:49,5.

0,4793 g Benzoesäure, 0,2887 g Naphthalin, 0,1895 g Salicylsäure, 0,4708 g Acenaphthen in 10,332 g Dioxan:

Δ: 1,824, 1,053, 0,644, 1,462°.

K/100: 48,0, 48,26, 48,4, 47,4.

Bestimmung des Acetalgehaltes in Rohdioxan

In einem Kölbchen wurden 2 g Dioxan mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Durch ein Glasrohr, das durch den Kühler bis nahe zum Kolbenhals reichte, wurde ein sehr langsamer CO_2-Strom geleitet, der nach Verlassen des oberen Kühlerendes zwei gekühlte, mit insgesamt 20 ccm Wasser beschickte Vorlagen passierte. Die Bestimmung des in den Waschflaschen zurückgehaltenen Acetaldehydes erfolgte nach Ripper.[1])

2 g Dioxan: 44,9 ccm n/10 $KHSO_3$-Lösung: 0,10 g CH_3CHO.

Gef. 5% CH_3CHO gleich 10% $CH_3CH{:}O_2{:}(CH_2.CH_2)$.

Zur qualitativen Prüfung von Dioxan auf Acetal eignet sich die Fuchsinschwefligsäurelösung nach Guyon[2]), mit welcher sich ein Acetalgehalt beim Stehen durch lebhafte Rötung zu erkennen gibt.

Zwecks kolorimetrischer Bestimmung wurde in ein Y-förmiges Gabelrohr, dessen zwei Schenkel eprouvettenartig abgeschmolzen waren, in den einen der beiden Schenkel eine passend verdünnte Dioxanlösung + verdünnte Salzsäure, in den anderen Fuchsinbisulfitlösung vorsichtig eingefüllt. Der dritte Schenkel wurde hierauf verschmolzen. Die Dioxanlösung wurde nun über einem Mikroflämmchen etwa 5 Minuten schwach gekocht, gekühlt und der Inhalt des ganzen Gefäßes gemischt. Der kolorimetrische Vergleich wurde im Maximum der auftretenden Färbung durchgeführt, Verglichen wurde gegen eine Reihe abgestufter, für diesen Zweck bereiteter, wäßriger Farbstofflösungen gleichen Farbtones, welche gegen die Maximal-

---

[1]) M. Ripper, Monatsh. 21, 1079 (1900).

[2]) Guyon, Compt. rend. 105, 1182 (1887).

färbungen gestellter Acetaldehydlösungen geeicht worden waren. Gef. etwa 5% CH_3CHO gleich 10% $CH_3CH{:}O_2{:}(CH_2.CH_2)$.

Reinigung von acetalhaltigem Dioxan

Rohdioxan wird mit 10% seiner Menge an n/1 Salzsäure während 7 Stunden unter Rückfluß gekocht und zweckmäßig ein schwacher Luftstrom zur Entfernung des gebildeten Acetaldehydes durch den Kühler geleitet. Hierauf wird mit Ätzkali zur Abscheidung des Wassers versetzt und nach Abtrennung der wäßrigen Schicht 1 Tag über Ätzkaliplätzchen gestellt. Nach mehrstündigem Stehen über Natriumdraht wird das reine Dioxan durch Destillation über Natrium als völlig konstant siedendes Produkt erhalten.

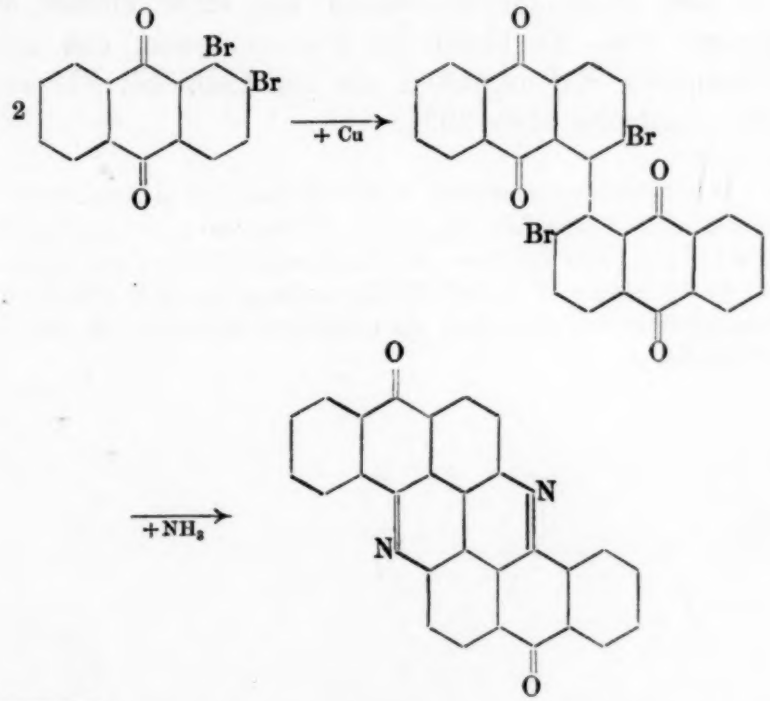
Zur Kenntnis des Flavanthrens

Von **Ew. Schwenk** und **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 28. März 1931)

In der Nr. 6 des Chem. Zentralblattes 1931 wird über das englische Patent Nr. 336983 der Scottish Dyes Ltd. berichtet, in dem die Herstellung des Flavanthrens durch Behandlung von 2,2′-Dichlor-1,1′-dianthrachinonyl mit Ammoniak unter Druck beschrieben wird. Da wir schon seit längerer Zeit[1]) mit Versuchen beschäftigt sind, die das gleiche Thema behandeln, berichten wir über einige unserer Versuche, deren weiteren Ausbau wir uns vorbehalten.

Die von uns ausgeführte Synthese verläuft nach den folgenden Formelbildern:



[1]) Die ersten Versuche hat der eine von uns beiden (Schw.) schon vor einigen Jahren zusammen mit Herrn Dr. Lothar Wanka ausgeführt. Dabei wurde vom 2-Chloranthrachinon ausgegangen, das nitriert

2,2-Dibrom-1,1′-dianthrachinonyl

5,66 g 1,2-Dibromanthrachinon werden unter Zusatz von 2,02 g Kupferpulver in 13 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und im Ölbad 4 Stunden auf 200—210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol verdünnt und filtriert. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man grünlichgelbe Krystalle, die bei 400° noch nicht schmelzen. Der Körper ist nur in heißem Nitrobenzol gut löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Ausbeute ist 68%.

0,1417 g Subst.: 0,3050 g CO_2, 0,0275 g H_2O. — 0,2562 g Subst.: 0,1689 g AgBr.

$C_{28}H_{12}O_4Br_2$ (Mol.-Gew. 572)	Ber. C 58,74	H 2,10	Br 27,97
	Gef. „ 58,7	„ 2,1	„ 28,0

Flavanthren

2 g des 2,2′-Dibrom-1,1′-dianthrachinonyls werden mit 50 g Ammoniak von 30% und 0,5 g Kupfersulfat 40 Stunden auf 230—240° erhitzt. Man filtriert von der wäßrigen Flüssigkeit ab und zieht den Rückstand mit einer kleinen Menge Nitrobenzol aus. Es bleibt ein Pulver zurück, das sich an den bekannten Eigenschaften als identisch mit Flavanthren erweist. Ausbeute etwa 30%.

---

wurde. Der Nitrokörper wurde reduziert und der Aminokörper durch Diazotieren und Verkochen in das 2,2′-Dichlor-1,1′-dianthrachinonyl übergeführt, das beim Erhitzen mit Ammoniak Flavanthren ergab. Der im Text beschriebene Weg für die Herstellung der 2,2′-Dihalogen-1,1′-dianthrachinonyle hat sich aber als ergiebiger erwiesen als der damals eingeschlagene.